

Aus dem Institut für Rechtsmedizin
der Philipps-Universität Marburg
Kommissarischer Direktor: Prof. Dr. med. R. Hilgermann

Über die Brauchbarkeit der extraktiven Titration mit Dithizon und der flammen- losen Atomabsorptions-Spektralphotometrie für die Quecksilberspurenanalyse in Urin, Blut und Wasserproben

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der gesamten Medizin
des Fachbereichs Humanmedizin
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
Franz-Ferdinand Hodapp
aus Freiburg im Breisgau

Marburg 1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552328_0053

Aus dem Institut für Rechtsmedizin
der Philipps-Universität Marburg
Kommissarischer Direktor: Prof. Dr. med. R. Hilgermann

Über die Brauchbarkeit der extraktiven Titration mit Dithizon und der flammen- losen Atomabsorptions-Spektralphotometrie für die Quecksilberspurenanalyse in Urin, Blut und Wasserproben

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der gesamten Medizin
des Fachbereichs Humanmedizin
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
Franz-Ferdinand Hodapp
aus Freiburg im Breisgau

Marburg 1977

Kommunikationswissenschaftliche Fakultät
der Philipps-Universität Marburg
Am 27. Mai 1977

Über die Brauchbarkeit der extinktiven
Titration mit Dithizon zur Bestimmung
von Atomabsorptionsspektrophotometrie
für die Quecksilberbestimmung
in Urin, Blut und Wasserproben

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Medizin
des Fachbereichs Humanmedizin
der Philipps-Universität Marburg



Angenommen vom Fachbereich Humanmedizin
der Philipps-Universität Marburg am 27. Mai 1977
gedruckt mit der Genehmigung des Fachbereichs
Dekan: Prof. Dr.med. F. Neurath
Referent: Prof. Dr.med. R. Hilgermann
Correferent: Priv.Do. Dr.med. J. Schneider

Inhaltsverzeichnis

Seite

A	Einleitung und Fragestellung	1
B	Quecksilberspurenbestimmung mit Dithizon	5
I	Prinzip	5
II	Arbeitsvorschrift für die quantitative Quecksilberbestimmung im Urin	6
C	Quecksilberspurenbestimmung durch flammen- lose Atomabsorptions-Spektralphotometrie	10
I	Atomabsorptions-Spektralphotometrie	10
1	Prinzip	10
2	Störeinflüsse	12
II	Flammenlose Atomabsorptions-Spektral- photometrie	12
1	Prinzip	12
2	Störeinflüsse	13
3	Arbeitsvorschrift zur anorganischen Quecksilberspurenanalyse in wässrigen Lösungen	13
4	Arbeitsvorschrift zur anorganischen und Gesamt-Quecksilberspurenanalyse	14
D	Vorversuche	18
I	Ziele der Vorversuche	18
1	Dithizon-Methode	18
2	Atomabsorptions-Spektralphotometrie	18
II	Vorversuche mit der Dithizon-Methode	18
III	Vorversuche mit den Atomabsorptions- Spektralphotometrie-Methoden	23
IV	Ergebnisse der Vorversuche	35
1	Dithizon-Methode Arbeitsvorschrift für die quantitative Quecksilberbestimmung in wässrigen Lö- sungen, Urin und Blut	35

2.	Methoden der flammenlosen Atomabsorptions-Spektralphotometrie	
	Arbeitsvorschriften für die quantitative Quecksilberbestimmung in wässrigen Lösungen, Urin, Blut und Plasma	39
a	Bestimmung von anorganisch gebundenem Quecksilber (Methode A)	40
b	Bestimmung von anorganisch gebundenem Quecksilber (Methode B _a)	41
c	Bestimmung von Gesamt-Quecksilber (Methode B _G)	42
E	Hauptversuche	44
I	Eichkurve	44
II	Innerer Standard	44
III	Analysenproben	50
1.	Urin- und Blutproben	50
2.	Wasserproben	50
IV	Analyse und Ergebnisse	57
1.	Urinproben	57
2.	Blutproben	57
3.	Wasserproben	57
F	Diskussion	66
I	Vergleich der Methoden	66
1.	Dithizon-Titration verglichen mit flammenloser Atomabsorptions-Spektralphotometrie	66
2.	Vergleich der Atomabsorptions-Spektralphotometrie-Methoden A, B _a und B _G untereinander	66
II	Beurteilung der Untersuchungsergebnisse .	67
III	Bewertung der flammenlosen Atomabsorptions-Spektralphotometrie	69

G Zusammenfassung	70
H Literaturverzeichnis	71

A Einleitung und Fragestellung

In den letzten Jahren ist eine größere Zahl von wissenschaftlichen Studien über einen teilweise bedrohlichen Anstieg von Schwermetallen in unserer Umwelt veröffentlicht worden. Bei den Untersuchungen, die einem Teil dieser Publikationen zugrunde lagen, standen besonders die Zunahme des Quecksilbergehaltes in stehenden und fließenden Gewässern und Abwässern im Vordergrund. Ein anderer Teil der Arbeiten befaßte sich mit der Auswirkung dieses erhöhten Quecksilberspiegels auf die Tierwelt (EYL, DUJMOVIC, MCALPINE, WAHLBERG).

Verantwortlich für den Anstieg der Quecksilberkonzentration in der Umwelt sind vor allem quecksilberhaltige Saatbeizmittel, Fungizide, Insektizide und Abwässer, die in der Holz-, Papier- und chemischen Industrie anfallen.

Eine zunächst rätselhafte Erkrankung von weit über einhundert Einwohnern der japanischen Stadt Minimata mit schweren und schwersten neurologischen Veränderungen erwies sich nach eingehenden Untersuchungen als eine chronische Quecksilbervergiftung mit unterschiedlichem Schweregrad. Eine Reihe dieser Vergiftungen verlief tödlich. Da Quecksilber die plazentare Schranke durchbrechen kann, kam es auch zu intrauterinen Quecksilberschäden bei Ungeborenen. Von der Vergiftung waren sowohl Erwachsene als auch Kinder jeden Alters betroffen, so daß eine Kontamination der Vergifteten mit Quecksilber am Arbeitsplatz ausgeschlossen werden konnte. Auffällig dagegen war, daß sozial schwächere Bevölkerungsteile überproportional häufiger erkrankt waren. Dies war Veranlassung, die Ernährungsweise der Betroffenen genauer zu überprüfen. Es stellte sich heraus, daß alle Quecksilbervergifteten ihren Eiweißbedarf vornehmlich durch den Verzehr heimischer Fische und anderer Meerestiere deckten. Bei der Analyse der wichtigsten Nahrungsmittel dieses Bevölkerungsteils ergab sich ein extrem hoher Queck-

silbergehalt in allen aus der Bucht von Minimata stammenden Fischen und Schalentieren bis zu 9,6 mg/kg. Auf der Suche nach der Quecksilberquelle konnte über das quecksilberhaltige Plankton schließlich eine Fabrik, die ihre Abwässer in die Bucht von Minimata einleitete, ausgemacht werden. Quecksilbersulfat diente in diesem Betrieb als Katalysator bei der Aldehydsynthese. Auf die Wiedergewinnung des verbrauchten Katalysators wurde verzichtet und so gelangten erhebliche Mengen wasserlöslicher Quecksilberverbindungen in die Bucht von Minimata und schließlich über die Nahrungskette zu den Vergifteten.

Lebensmitteluntersuchungen in skandinavischen Ländern ergaben ebenfalls teilweise signifikant erhöhte Quecksilberkonzentrationen in Süßwasserfischen (EYL, WAHLBERG).

Neben einer generellen Zunahme der Belastung durch Ansteigen des Quecksilbergehaltes einzelner Lebensmittel muß der Personenkreis, der zusätzlich beruflich oder auf andere Art und Weise mit Quecksilber oder seinen chemischen Verbindungen in Berührung kommen kann, besonders überwacht werden.

Eine berufliche Exposition ist bei Arbeitern in Thermometer-, Spiegel-, Lampen- und Hutfabriken, in der chemischen Industrie, in der Holzverarbeitenden Industrie, in der Landwirtschaft, bei Laborpersonal, bei Zahnärzten und deren Personal gegeben. Bei Einhaltung der von den Berufsgenossenschaften vorgeschriebenen Sicherheitsbestimmungen bleibt die Quecksilbergesamtbelastung auch heute noch im subtoxischen Bereich.

Die gesetzlichen Bestimmungen in der Bundesrepublik Deutschland sehen maximale Quecksilberkonzentrationen am Arbeitsplatz (MAK) von 0,1 ppm/m³ und einen maximalen Quecksilbergehalt in Fischkonserven von jetzt 1,00 ppm (1,00 µg/kg) vor. Für den Trink- und Abwasserbereich liegen noch keine gesetzlichen Bestimmungen vor, sind aber in Vorbereitung. Eine WHO-Empfehlung besagt, daß im Trinkwasser maximal 1,00 ppm (1,00 µg/1000 ml) Quecksilber

vorhanden sein darf. Auch für andere Lebensmittel -außer den erwähnten Fischkonserven- liegen keine gesetzlichen Bestimmungen vor, die WHO empfiehlt eine maximale Quecksilberkonzentration von 0,5 ppm (0,5 $\mu\text{g/kg}$) in Fischkonserven und von 0,5 ppm (0,5 $\mu\text{g/kg}$) der übrigen Lebensmittel.

Da die Möglichkeit einer fahrlässigen Handhabung der Sicherheitsvorschriften oder das Versagen technischer Überwachungseinrichtungen nicht auszuschließen ist, sollte im Rahmen arbeitsmedizinischer Überwachung von Zeit zu Zeit bei dem beruflich quecksilberexponierten Personenkreis eine Quecksilberbestimmung im 24-Stunden Urin vorgenommen werden. Auch bei der Verabreichung oder Behandlung mit quecksilberhaltigen Medikamenten sollte der Quecksilberspiegel in Urin und Blut überwacht werden.

Über Intoxikationen mit quecksilberhaltigen Medikamenten wird in der letzten Zeit seltener berichtet, zugenommen haben die Veröffentlichungen bei unsachgemäßer Verwendung von kosmetischen Bleichmitteln (WÜSTNER, SCHWERN, LÜDERS) und bei beruflich exponierten Personen und Berufsgruppen (DUFFIELD, KOSMIDER, LOB, PREUSSNER, RIETDORF, SEIFERT u. NEUDERT, STOCK, SZADKOWSKI, VOLLOTON).

Die routinemäßige Überwachung quecksilberbelasteter Personen erfordert ein praktikables, schnelles und sicher durchzuführendes Analyseverfahren hoher Spezifität und Reproduzierbarkeit für die Erfassung von Mikrogramm-Mengen von Quecksilber in organischem Material.

Die Quecksilberspurenanalyse mit Dithizon bot bisher eine Möglichkeit für derartige Analysen. In jüngster Zeit wurde die Atomabsorptions-Spektralphotometrie (AAS) und dabei speziell die flammenlose Atomabsorption für die Erfassung von Quecksilber im Nanogramm-Bereich herangezogen.

Die nachfolgende Arbeit war darauf angelegt, beide Methoden hinsichtlich der Anwendbarkeit für Routineanalysen zu vergleichen.

Die Quecksilberbestimmung wurde in 24-Stunden Sammelurin und Blutproben von Personen, die im Bereich der Philipps-Universität Marburg einer möglichen Quecksilberbelastung in Folge ihrer beruflichen Tätigkeit ausgesetzt sind, durchgeführt. Daneben wurde ein Kollektiv von mit Sicherheit nicht exponierten Personen in die Untersuchung einbezogen.

Eine mögliche Umweltbelastung durch Übertreten von Schwermetallen aus Mülldeponien ins Grundwasser und Erdreich wird durch die Analyse von Wasserproben aus Überwachungsbrunnen, die rings um solche Deponien angelegt werden, überwacht. Eine Reihe solcher Analysen wurden auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgenommen. Zusätzlich wurden noch Wasserproben aus der Lahn und Trinkwasserproben aus Marburg untersucht.

B Quecksilberspurenanalyse mit Dithizon

I Prinzip

Von einer Reihe von Autoren (ABELIN, BÄUMLER, FISCHER, MIKETUKUVA, IWANTSCHIEFF, u.v.a.) sind Verfahren beschrieben worden, die es gestatten das nach nassem Aufschluß von Urin und anderen organischen Materialien im mineralischen Rückstand enthaltene Quecksilber durch Reaktion mit Dithizon zu bestimmen.

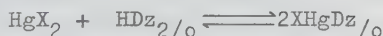
Quecksilber bildet im sauren Bereich oder bei Überschuß von Dithizon ein primäres orangerot gefärbtes Quecksilberdithizonat $\text{-Hg(HDz)}_2\text{-}$, im alkalischen Bereich oder bei Unterschluß von Dithizon wird nur eine Valenz des Quecksilbers mit Dithizon abgesättigt, so daß ternäre Komplexe vom Typ der Halb- oder Teildithizonate entstehen.

Quecksilberdithizonat $\text{-Hg(HDz)}_2\text{-}$ wird nach folgenden Gleichungen gebildet:

primäres Dithizonat:



sekundäres Dithizonat:



dabei steht Dz für den Rest: $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S-}$

Das Verfahren ist sehr störanfällig, da sowohl eine Reihe von Anionen und Kationen stören können, als auch wegen der geringen Stabilität des Dithizons selbst. Besonders stören die Anionen Chlorid, Fluorid, Bromid, Jodid, Cyanid und die Kationen Silber, Palladium, Gold, Kupfer, Zinn, Cadmium, Kobalt, Nickel, Antimon und Blei.

Durch geeignete Maßnahmen kann die Methode aber für

Quecksilber selektiver gemacht werden. Das wird dadurch erreicht, daß die Komplexbildung in stark schwefelsaurer Lösung vorgenommen wird. Bei dieser Verfahrensweise stören nur noch die hundertfache Menge Silber und in jeder Menge Gold. Mit der Anwesenheit von Silber und Gold im Analysenmaterial (Urin und Blut) in störender Konzentration ist nicht zu rechnen. In stark schwefelsaurer Lösung ($>1N$) beträgt das Störverhältnis $Hg^{2+} : Cu^{2+} = 1 : 10^3$, in stärker saurer Lösung läßt sich das Grenzverhältnis auf $1 : 10^5$ verbessern. Die ebenfalls mögliche -in biologischem Material sehr unwahrscheinliche- Störung durch Palladiumionen läßt sich durch erhöhte Säurezugabe nicht beseitigen. Palladiumdithizonat wird jedoch nur bei großem Dithizonüberschuß und sehr langem Schütteln zögernd gebildet, so daß bei der angegebenen Technik mit einer Störung durch Palladium nicht zu rechnen ist.

Für den toxikologisch wichtigen Bereich ab $20 \mu g Hg/100 ml$ hat sich die folgende Arbeitsanleitung nach ABELIN als gut durchführbar und ausreichend genau erwiesen.

II Arbeitsvorschrift für die quantitative Quecksilberbestimmung im Urin und Blut (nach ABELIN)

Geräte	1	Liebig-Rückflußkühler, NS 29
	1	250 ml Schliff-Rundkolben, NS 29
	1	Heizpilz, passend für den 250 ml Rundkolben
	2	200 ml Scheidetrichter mit 100 ml-Markierung
	1	25 ml Meßkolben
	1	50 ml Vollpipette
	1	10 ml Vollpipette
	2	5 ml Meßpipetten
	4	2 ml Vollpipetten
	1	4 ml Vollpipette

Chemikalien Kaliumpermanganat (KMnO_4) p.a. gepulvert
50%-ige Schwefelsäure (H_2SO_4) p.a.
Hydroxylammoniumsulfat ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$)
Dithizonlösung (7 mg Dithizon in 1000 ml
Tetrachlorkohlenstoff).
Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) frisch destil-
liert
Ammoniaklösung ($\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1000$)
2N Essigsäure (CH_3COOH)
Lösung A: 2 ml 50%-ige H_2SO_4 + 4 ml 1,5%-
iges $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Natriumthiosulfat)
+ 75 ml H_2O
Aqua bidest.

Arbeitsanleitung

50 ml Urin werden mit der Vollpipette in einen 250 ml Schliff-Rundkolben¹⁾ gegeben, dazu werden dann unter ständigem Umschwenken 4 g gut gepulvertes Kaliumpermanganat gefügt. Als Siedehilfe werden in den Kolben einige gereinigte Glasperlen gegeben. Der mit dem Liebig-Kühler verbundene Kolben wird dann für eine Stunde stehengelassen. Mit einer Pipette werden dann sehr langsam²⁾ von oben durch den Kühler zweimal je 5 ml 50%-ige Schwefelsäure zugesetzt. Diesen Ansatz erhitzt man bis zum schwachen Sieden und hält ihn 30 Minuten bei dieser Temperatur. Nachdem der Kolbeninhalt abgekühlt ist, wird 1 g festes Hydroxylammoniumsulfat zugesetzt, um den gebildeten Braunstein zu Mangan(II)-salzen zu reduzieren. Wird das Reaktionsgemisch noch nicht klar, muß noch weiteres Hydroxylammoniumsulfat zugefügt werden, bis eine klare fast farblose Lösung entsteht. Dann werden noch 0,6 g als Überschuß zugegeben und nochmals bis gerade zum Sieden erhitzt. Der Kolben wird dann in Eiswasser gekühlt. Die erkaltete Flüssigkeit wird in einen 200 ml Schütteltrichter überführt und bis zur 100 ml-Marke mit Aqua bidest. aufgefüllt.

In den Schütteltrichter werden 2 ml der Dithizonlösung

pipettiert und zwei Minuten kräftig geschüttelt. Schlägt dabei die grüne Farbe der Dithizonphase nicht nach Orangerot um, ist kein Quecksilber in der Analysenprobe vorhanden. Färbt sich aber die Dithizonschicht orangerot an, hat sich Quecksilberdithizonat gebildet. Der Extraktionsvorgang, Zugabe von 2 ml Dithizonlösung mit anschließendem zweiminütigen Schütteln, wird solange wiederholt, bis die letzte abgelassene Dithizonschicht keine Farbänderung mehr zeigt. Zum Schluß wird die wässrige Phase noch zweimal mit je 2 ml reinem Tetrachlorkohlenstoff nachgeschüttelt und diese Waschphase mit der übrigen Dithizonschicht vereinigt. Noch vorhandenes ungebundenes Dithizon wird durch zweimaliges Ausschütteln mit je 5 ml der verdünnten Ammoniaklösung als Ammoniumdithizonat mit der wässrigen Phase entfernt.

Es resultiert eine rein orangerot gefärbte Lösung von Quecksilberdithizonat in Tetrachlorkohlenstoff. Diese Lösung ist außerordentlich lichtempfindlich. Zur Herabsetzung dieser Lichtempfindlichkeit und zur Entfernung von noch vorhandenen Ammoniakspuren wird der Ansatz mit 10 ml 2N Essigsäure ausgeschüttelt, die Tetrachlorkohlenstoffphase vollständig in einen Meßkolben abgelassen und auf ein definiertes Volumen gebracht, wenn der Quecksilbergehalt photometrisch bei 485 nm nach der Einfarbenmethode bestimmt werden soll.

Steht aber nur ein Filterphotometer zur Verfügung, empfiehlt es sich, nach einem Reversionsverfahren zu arbeiten. Dazu muß das orangerote Quecksilberdithizonat zerstört werden. Die Aufspaltung des Quecksilberdithizonkomplexes erfolgt durch Schütteln mit der Lösung A (schwach schwefelsaure Natriumsulfatlösung). Dabei verliert die Tetrachlorkohlenstoffschicht ihre orangerote Färbung und nimmt die grüne Farbe des undissoziierten Dithizons an. Das Quecksilber geht in ionogener Form in die wässrige Phase über. Nach Trennung der Phasen wird die untere grün gefärbte vollständig in einen 25 ml Meßkolben abgelassen und bis zur Marke mit reinem Tetrachlorkohlenstoff aufgefüllt. Die

Messung wird dann kolcrimetrisch unter Verwendung eines Filters Hg 623 vorgenommen.

Bei Quecksilberbestimmungen im Mikrogramm-Bereich ist es zweckmäßig, mit gleichem Gerät und gleicher Chemikalien-Mengen einen Blindwert (Chemikalienblindwert) anzufertigen und zur Kompensation bei der Photometrie zu verwenden.

- 1) Alle zur Analyse verwendeten Geräte werden durch Spülen mit heißer halbverdünnter Salpetersäure und mehrmaligem Nachspülen mit Aqua bidest. quecksilberfrei gemacht.
- 2) Es ist mit starker Schaumbildung zu rechnen, bei zu schneller Säurezugabe kann das Reaktionsgemisch bis in den Kühler steigen und so den Analysenansatz unbrauchbar machen.

C Quecksilberspurenbestimmung durch flammenlose Atomabsorptions-Spektralphotometrie

I Atomabsorptions-Spektralphotometrie

1. Prinzip

Wird eine verdünnte Salzlösung in einer Flamme bei hoher Temperatur zerstäubt, so dissoziieren die Salzmoleküle unter Aufnahme thermischer Energie in freie Atome. Ein kleiner Teil dieser freien Atome nimmt zusätzliche Energie auf, erreicht dadurch einen energetisch höheren Zustand und gibt beim Zurückfall in den Grundzustand die aufgenommene Energie in Form von Licht bestimmter Wellenlänge ab. Eine weitaus größere Zahl von Atomen verbleibt jedoch im atomaren Grundzustand. Diese nichtangeregten Atome werden zur Messung in der Atomabsorptions-Spektralphotometrie benutzt. Sie sind in der Lage, diejenige Lichtenergie bestimmter Wellenlänge zu absorbieren, die den Resonanzlinien ihres Emissionsspektrums entsprechen.

Das Licht dieser spezifischen Wellenlänge erhält man aus Hohlkathodenlampen, deren Kathoden jeweils mit dem gleichen Element beschichtet ist, das in der Analyse zu messen ist. Neben dem Spektrum des Füllgases wird nur das Spektrum dieses gewählten Elementes emittiert. Das Licht passiert eine Flamme, in der die Analysenlösung zerstäubt und verbrannt wird. In der Flamme sind ganz spezifisch nur die Atome in der Lage, das Licht zu absorbieren, deren Resonanzwellenlänge mit der des Lichtstrahls identisch ist. Ein Monochromator dient zur Isolierung der Resonanzlinie. Die Schwächung des von der Hohlkathodenlampe emittierten Lichtes durch die Absorption in der Flamme wird auf einer Digitalskala angezeigt und durch einen nachgeschalteten Schreiber aufgezeichnet. (dazu Abb. 1, S. 11)

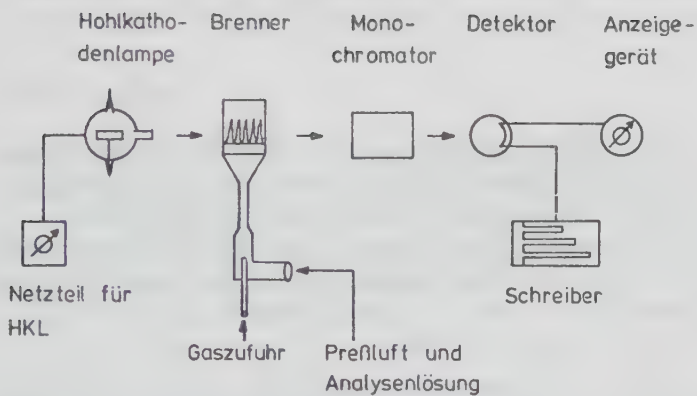


Abb. 1 Schematische Zeichnung eines Atomabsorptions-Spektralphotometers mit Flamme

2. Störeinflüsse

Bei der Quecksilberbestimmung treten eigentlich nur Störungen durch Ionisation auf. Typisch ist eine Extinktionserhöhung durch Natriumionen.

Ein Turbulenzbrenner ist bei der Quecksilberanalyse jedem anderen Brenner vorzuziehen, weil er störungsfreie Analysen ermöglicht und empfindlichere Messungen gestattet.

Das Quecksilber gehört zu den leicht flüchtigen Elementen, die ohne Verwendung hoher Temperaturen in Dampfform mittels der sogenannten flammenlosen Atomabsorptions-Spektralphotometrie analysiert werden können. Die Anwendung hoher Temperaturen verschlechtert bei Quecksilber das Analysenergebnis, weil sich der Rauschuntergrund bei der Messung sehr störend erhöht.

II Flammenlose Atomabsorptions-Spektralphotometrie

1. Prinzip

Die Eigenschaften des Quecksilbers schon bei Zimmertemperatur zu verdampfen, kann dazu benutzt werden, dieses Element ohne Flamme zu bestimmen. Das Prinzip der Atomabsorption ist das gleiche wie bei der Methode mit der offenen Flamme, nur, daß die Ionisation des Metalls wegen der oben beschriebenen Eigenschaften des Quecksilbers auf 'kaltem' und 'flammenlosem' Weg geschieht.

Die Grundlagen dieser Methode gehen auf WALSH zurück, der zunächst die Atomabsorption mit der Flamme beschrieben hat. Dieses Verfahren wurde dann von POLUEKTOV u. VIKUN aufgenommen und zur flammenlosen Atomabsorption weiterentwickelt. BRANDENBERGER u. BADER, DUJMOVIC und HATCH u. OTT

vereinfachten durch methodische und apparative Veränderungen die Anwendung der flammenlosen Atomabsorptions-Spektralphotometrie.

Statt der offenen Flamme wird eine Spezial-Quarzküvette in den Strahlengang gebracht und dann nach der gleichen Meßanordnung wie bei der Atomabsorption mit der Flamme gemessen. (dazu Abb. 2, S. 16)

2. Störeinflüsse

Diese Methode ist nur wenig störanfällig. Beachtet werden müssen mögliche Quecksilberverluste durch Kondensation in der Trocknungspatrone und in den Anschlußschläuchen (FRITZE u. STUART) und durch unspezifische Lichtverluste infolge Lichtstreuung in der Meßküvette (DUJMOVIC).

3. Arbeitsvorschrift zur anorganischen Quecksilberspurenanalyse in wässrigen Lösungen (Methode A) nach BRANDENBERGER u. BADER, HATCH u. OTT und WALSH (dazu Abb. 3, S. 17)

Geräte	1 Atomabsorptions-Spektralphotometer
	1 Quecksilber-Hohlkathodenlampe
	1 Zusatzapparatur für die flammenlose Atomabsorption
	1 Schreiber

Chemikalien	Magnesiumperchlorat
	Jodkohle
	salzsaure Zinn(II)-chloridlösung

Arbeitsvorschrift

50 ml einer zu analysierenden wässrigen Probelösung werden in ein Analysengefäß (Erlenmeyer-Kolben) gegeben. Unmit-

telbar vor der Messung mit dem Atomabsorptions-Spektral-photometer werden einige Milliliter salzsaure Zinn(II)-chloridlösung zur Probe pipettiert.

3 Arbeitsvorschrift zur anorganischen und Gesamt-Quecksilberspurenanalyse in wässrigen Lösungen (Methode B) nach DUJMOVIC u. WINKLER (dazu Abb. 3)

Geräte	wie bei Methode A
Chemikalien	Magnesiumperchlorat p.a. Jodkohle 5%-ige Kaliumpermanganatlösung 50%-ige Schwefelsäure verd. Salpetersäure ($\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$) 2%-ige Hydroxylammoniumchloridlösung 10%-ige schwefelsaure Zinn(II)-chloridlösung (10 g SnCl_2 in 100 ml 1N H_2SO_4)

a Bestimmung von anorganischem Quecksilber (Methode B_a)

50 ml der zu untersuchenden Probe werden in ein Reaktionsgefäß pipettiert und mit 0,5 ml 5%-iger Kaliumpermanganatlösung versetzt. 2 ml verd. Salpetersäure, 2 ml 50%-ige Schwefelsäure und 1 ml 2%-ige Hydroxylammoniumchloridlösung werden hinzugefügt und danach ein kräftiger Luftstrom durch die Probe geblasen, bis sie eben farblos wird. Nach Zugabe von 5 ml 10%-iger Zinn(II)-chloridlösung wird die Messung durchgeführt.

b Bestimmung von Gesamt-Quecksilber (Methode B_G)

Das organisch gebundene Quecksilber (Methyl- und Phenylquecksilber u.a.) wird in der zu untersuchenden Probe durch zweistündige UV-Bestrahlung zersetzt und dann der Gesamt-Quecksilbergehalt bestimmt.

In ein 250 ml Becherglas werden 50 ml der zu untersuchenden Probe, dann 1 ml 5%-ige Kaliumpermanganatlösung, 2 ml verd. Salpetersäure und 2 ml 50%-ige Schwefelsäure gegeben und zwei Stunden mit einer UV-Lampe bestrahlt. Wenn sich die Probe während der Bestrahlung entfärbt, muß noch etwas Kaliumpermanganatlösung zugesetzt werden. Nach der Bestrahlung werden die Proben in das Reaktionsgefäß überführt und 2 ml 2%-ige Hydroxylammoniumchloridlösung und nach Entfärbung der Probe 5 ml 10%-ige Zinn(II)-chloridlösung zupipettiert.

c Bestimmung von organischem Quecksilber

Der organische Quecksilberanteil ist durch einfache Subtraktion der gefundenen Werte für das anorganisch gebundene von denen für das Gesamt-Quecksilber zu errechnen.

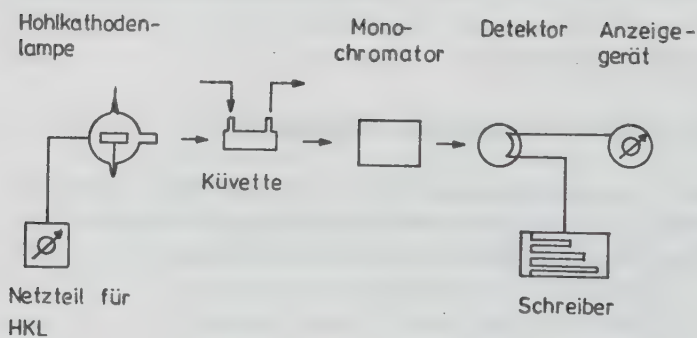


Abb. 2 Schematische Zeichnung eines Atomabsorptions-Spektralphotometers mit Quarzküvette für die flammenlose Atomabsorption

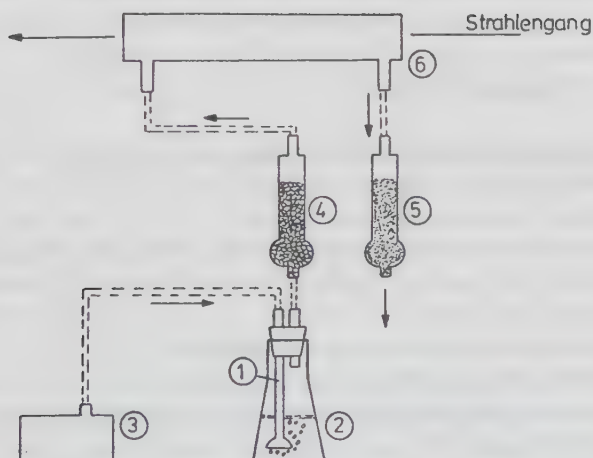


Abb. 3 System der flammenlosen Quecksilberbestimmung

Das durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in dem Reaktionsgefäß (②) freigesetzte metallische Quecksilber dampfförmig mit einem Luftstrom von der Pumpe (③) durch eine Quarzabsorptionsküvette (⑥) geleitet.

(①) Blasenerzeuger, (④) Trocknungsmittel (Magnesiumperchlorat, (⑤) Absorptionsmittel (Jodkohle)

D Vorversuche

I Ziele der Vorversuche

1. Dithizon-Methode

- a Wiederauffinden zugefügter Quecksilbermengen
- b Ausschalten exogener Quecksilberkontaminationen
- c Bestimmung des Zeitaufwandes für die Analyse
- d Erstellen der Eichkurve

2. Atomabsorptions-Spektralphotometrie-Methoden

- a Nachweis von Quecksilberspuren
- b Ausschalten exogener Störungen
- c Herausfinden optimaler Zugabe-Mengen für die Chemikalien
- d Herausfinden der optimalen Bestrahlungszeit mit der UV-Lampe
- e Analyse von Urin, Blut und Plasma
- f Ermittlung des optimalen Meßbereichs
- g Wiederauffinden zugefügter Quecksilbermengen in wässrigen Lösungen, Urin, Blut und Plasma
- h Bestimmung des Zeitaufwandes für die Analysen

II Vorversuche mit der Dithizon-Methode

Durch Vorversuche sollte zunächst geklärt werden, wieviel Mikrogramm Quecksilber in 1000 ml wässriger Lösung und Urin durch Titration mit einer Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff noch sicher reproduzierbar nachzuweisen sind und welcher Zeitaufwand dafür benötigt wird.

a Wiederauffinden zugefügter Quecksilbermengen

Es wurde nach der 'Arbeitsvorschrift für die quantitative Quecksilberbestimmung im Urin' nach ABELIN vorgegangen und bei den Meßreihen Verdünnungen des Quecksilber-

standards (Riedel de Haën 38 624) von 20,00 - 15,00 - 10,00 - 5,00 - 1,00 und 0,50 μg Hg in 50 ml H_2O bzw. Urin⁺) verwendet.

Von jeder Standardverdünnung wurden drei Meßreihen durchgeführt.

Die Messungen ergaben die in Tabelle 1 (S. 21) angegebenen Werte. Die Untersuchungen in Urin und wässrigen Lösungen ergaben übereinstimmende Ergebnisse.

b Ausschalten exogener Quecksilberkontaminationen

Zunächst ergaben sich bei der Durchführung der Analysen dadurch erhebliche Schwierigkeiten, daß viele Geräte in dem allgemeinen toxikologischen Laboratorium quecksilberkontaminiert waren (durch die Verwendung quecksilberhaltiger Sprühmittel beim DC-Schlafmittelnachweis).

Erst der Wechsel in ein anderes Laboratorium, das Auswechseln einiger Geräte und das gründliche Reinigen anderer Geräte mit heißer halbverdünnter Salpetersäure ergab dann gute Ergebnisse und die zugefügten Quecksilbermengen konnten wiederaufgefunden werden.

c Bestimmung des Zeitaufwandes für die Analyse

Der Zeitbedarf für die Quecksilberbestimmung im Urin -vom nassen Aufschluß bis zur Photometrie- lag zwischen 3 1/2 bis 4 Stunden.

Nach anderen Aufschlußverfahren, wie z.B. von MIKETU-KOVA beschrieben, ist der zeitliche Aufwand für eine Analyse noch beträchtlich höher und benötigt über 6 Stunden.

d Erstellen der Eichkurve

Die Eichkurve wurde dann mit den Standardverdünnungen

⁺) Die Quecksilberfreiheit des verwendeten Urins war vor der Versuchsreihe geprüft worden.

von 20,00 - 15,00 - 10,00 - 5,00 - 1,00 und 0,50 μg Hg in 50 ml H_2O ebenfalls in drei Meßreihen wie oben angegeben erstellt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 2 (S. 21) zusammengestellt und in Abb. 4 (S. 22) graphisch dargestellt.

Lfd. Nr.	Hg-Menge $\mu\text{g}/50\text{ ml}$	Transmission %	Extinktion
1	20,00	66,00	0,181
2	15,00	72,50	0,140
3	10,00	79,50	0,100
4	5,00	86,00	0,069
5	1,00	94,50	0,025
6	0,50	100,00	0,000

Tab. 1 Meßergebnisse für die Titration mit Dithizon-
Lösung an Urin und wässrigen Lösungen

Lfd. Nr.	Hg-Menge $\mu\text{g}/50\text{ ml}$	Transmission %	Extinktion
1	20,00	66,50	0,180
2	15,00	72,50	0,140
3	10,00	78,50	0,105
4	5,00	86,00	0,065
5	1,00	94,50	0,025
6	0,50	100,00	0,000

Tab. 2 Meßergebnisse für die Erstellung der Eichkurve
mittels der Titration mit Dithizon

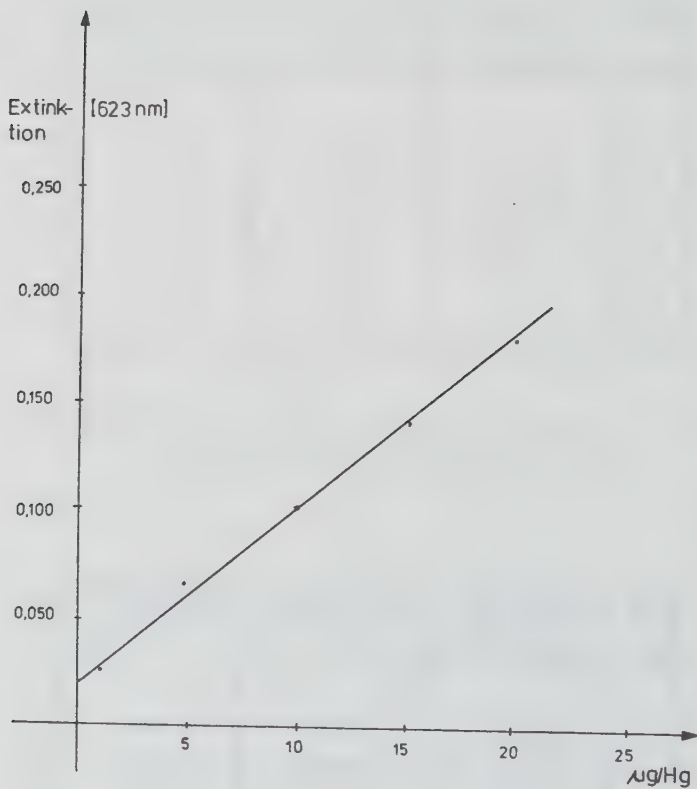


Abb. 4 Eichkurve für Quecksilberspurenbestimmung
Dithizon-Titrations-Methode

III Vorversuche mit den Atomabsorptions-Spektralphotometrie-Methoden

Als Methoden für die quantitative Bestimmung des anorganisch gebundenen Quecksilbers in nativem Urin, Blut, Plasma und wässrigen Lösungen kamen die von BRANDENBERGER u. BADER und anderen Autoren beschriebene (Methode A) und eine weitere von DUJMOVIC u. WINKLER veröffentlichte Methode (Methode B) zur Erfassung des anorganischen und Gesamt-Quecksilbers in Frage.

Geräte	1 Atomabsorptions-Spektralphotometer FD 3 mit Monochromator M4 QIII und Anzeigergerät PM QII der Fa. Carl Zeiss
	1 Quecksilber-Hohlkathodenlampe der Fa. Carl Zeiss
	1 Quecksilber-Zusatz mit Spezialküvette für die flammenlose Atomabsorption zum Atomabsorptions-Spektralphotometer FD 3 der Fa. Carl Zeiss
	1 Schreiber Servogor RE 511
	Reaktionsgefäße (Erlenmeyer-Kolben)

Chemikalien	für die Methoden A und B gemeinsam
	Magnesiumperchlorat p.a.
	Jodkohle
	Quecksilberstandard (Merck 9941)
	Quecksilberstandard (Riedel de Haën 38 624)

für die Methode A

40%-ige salzsaure Zinn(II)-chloridlösung (40 g Zinn(II)-chlorid p.a. -Fa. Merck- in 100 ml konz. Salzsäure p.a. Fa. Merck-)

für die Methode B

50%-ige Schwefelsäure p.a. -Fa. Merck-verd. Salpetersäure p.a. -Fa. Merck- ($\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$)

5%-ige Kaliumpermanganatlösung p.a. -
Fa. Merck-
2%-ige Hydroxylammoniumchloridlösung
p.a. -Fa. Merck-
10%-ige schwefelsaure Zinn(II)-chlorid-
lösung (10 g Zinn(II)-chlorid p.a.
-Fa. Merck- in 100 ml 1N Schwefelsäure
p.a. -Fa. Merck-)

a Nachweis von Quecksilberspuren

Die Vorversuche mit Dithizon hatten ergeben, daß physiologische, aber nicht toxische Quecksilberspuren in wässrigen Lösungen und Urin bis maximal 1 µg/100 ml (10 µg/1000 ml) nicht sicher zu bestimmen sind.

Die Anwendung der Atomabsorptions-Spektralphotometrie⁺⁾ , die auch noch verwertbare Ergebnisse im Nannogramm-Bereich gestattet, sollte auch in der Lage sein, in nativem Urin direkt physiologisch mögliche Quecksilbermengen im subtoxischen Bereich genau zu erfassen.

Der Beweis für die größere Empfindlichkeit der AAS wurde dadurch geführt, daß in der Meßreihe A die Extinktion von 10,00 µg Hg in 50 ml H₂O mittels der AAS-Methode A gefunden werden sollte -diese Quecksilberkonzentration ist sehr gut mit der Dithizon-Titration zu ermitteln-. Es zeigte sich sofort, daß diese Quecksilbermenge für die flammenlose AAS oberhalb der Nachweisgrenze lag.

Deshalb wurde in der Meßreihe B ein Zehntel der für die Dithizon-Titration üblichen Quecksilberkonzentrationen gewählt und zwar die Mengen: 1,00 - 0,50 - 0,25 µg Hg in 50 ml H₂O.

Die Ergebnisse für diese Messungen sind in Tabelle 3 (S. 25) zusammengestellt.

⁺⁾ Im Folgenden mit AAS abgekürzt.

Lfd. Nr.	Hg-Menge $\mu\text{g}/50\text{ ml}$	Transmission %	Extinktion
1	1,00	41,50	0,385
2	0,50	66,50	0,172
3	0,25	83,00	0,082

Tab. 3 Meßergebnisse der Meßreihe B

Lfd. Nr.	Hg-Menge $\mu\text{g}/50\text{ ml}$	Transmission %	Extinktion
	Methode A		
1	1,00	41,50	0,385
2	0,50	66,50	0,172
3	0,25	83,00	0,082
	Methode B _a		
1	1,00	42,00	0,377
2	0,50	65,50	0,185
3	0,25	82,00	0,086
	Methode B _G		
1	1,00	38,00	0,420
2	0,50	61,00	0,215
3	0,25	78,00	0,108

Tab. 4 Meßergebnisse des Vergleichs der drei AAS-Methoden

b Ausschalten exogener Störungen

Nach dem Vergleich der Dithizon-Methode mit der AAS in der Variante A wurden die einzelnen AAS-Methoden untereinander mit den gleichen Standardlösungen -wie unter Punkt III a angegeben- verglichen.

Die gefundenen Meßergebnisse sind in Tabelle 4 (S.25) zusammengefaßt.

Beim Vergleich der Ergebnisse ließ sich feststellen, daß die Meßwerte für die Methoden A und B_a gut übereinstimmen, jedoch diejenigen für die Methode B_G eine beträchtliche Abweichung nach oben ergaben.

Für die signifikante Erhöhung der Meßergebnisse konnte zunächst keine Erklärung gefunden werden, da davon ausgegangen werden konnte, daß die vorhandenen Chemikalien, der Quecksilberstandard und das Aqua bidest. nicht verunreinigt waren.

Um diese Annahme zu bestätigen, wurde die Menge der Aufschlußchemikalien in neuen Meßreihen variiert (2 bis 4 fache der erforderlichen Menge). Die Ergebnisse zeigten keinerlei signifikante Abweichung zu den bisher gefundenen Werten. Dies beweist, daß die scheinbare Zunahme der Quecksilbermenge bei der Methode B_G nicht aus den Chemikalien (Aufschlußchemikalien) stammen konnte.

Weiter konnte darüberhinaus davon ausgegangen werden, daß im Quecksilberstandard (Merck 9941) kein organisch gebundenes Quecksilber enthalten sein konnte.

Für die Verdünnung des industriell gefertigten Quecksilberstandards wurde ein mit Hilfe eines Ionen-Mischbett-austauschers entmineralisiertes Wasser, das durch Quarzbidestillation weiter gereinigt worden war, verwendet.

In einem weiteren Ansatz wurde ein neuer Standard (Riedel de Haën 38 624) mit quarzbidestilliertem Wasser auf die erforderlichen Konzentrationen verdünnt.

Die mit diesen neuen Eichlösungen gemachten Bestimmungen ergaben die in Tabelle 5 (S.27) aufgeführten Werte.

Lfd. Nr.	Hg-Menge $\mu\text{g}/50\text{ ml}$	Transmission %	Extinktion
	Methode A		
1	1,00	38,00	0,420
2	0,50	62,00	0,208
3	0,25	78,00	0,108
	Methode B _a		
1	1,00	39,00	0,409
2	0,50	61,00	0,215
3	0,25	78,50	0,105
	Methode B _G		
1	1,00	38,00	0,420
2	0,50	62,50	0,205
3	0,25	79,00	0,102

Tab. 5 Meßergebnisse des Vergleichs der drei AAS-Methoden nach Auswechseln des Quecksilberstandards und des Aqua bidest.

Es ist aus den Meßergebnissen klar zu sehen, daß die Werte für die einzelnen Quecksilberkonzentrationen jetzt unabhängig von dem angewendeten Aufschlußverfahren gut übereinstimmen.

Als Erklärung für die Abweichung der Werte in der Versuchsreihe B bei dem Verfahren nach B_G bot sich ein Gehalt flüchtiger quecksilberbindender organischer Substanzen -vermutlich aus dem Austauschharz gebildet- als Grund für die abweichenden Meßergebnisse an. Diese Bestandteile haben bei der Verdünnung des Quecksilberstandards einen Teil des anorganischen Quecksilbers organisch gebunden, das dann nicht bei den Aufschlußverfahren nach A und B_a , aber nach dem Verfahren nach B_G nachzuweisen gewesen war.

c Herausfinden optimaler Zugabe-Mengen für die Chemikalien

Nach Ausschalten der aufgetretenen Analysenverfälschungen war der nächste Schritt, die optimale Zugabemenge für die einzelnen Aufschlußchemikalien zu finden. In mehreren Meßreihen wurde die bei den verschiedenen Methoden vorgeschriebene Chemikalienmenge stufenweise variiert.

Die Versuche ergaben, daß die in den Arbeitsvorschriften angegebenen Mengen für die Aufschlußchemikalien die besten Ergebnisse lieferten.

d Herausfinden der optimalen Bestrahlungszeit mit der UV-Lampe

Bei der Methode zur Bestimmung des Gesamt-Quecksilbers (Methode B_G) wird eine UV-Lichtquelle zur Bestrahlung des Probenansatzes verwendet. Im hiesigen Laboratorium stand eine Quecksilbertauchlampe nicht zur Verfügung, stattdessen wurde eine normale Höhensonne mit einem 80W-Brenner verwendet. Die Bestrahlung wurde in einem Quarzbecherglas von oben vorgenommen. Die Durchmischung erfolgte mit Hilfe

eines langsam-laufenden Magnetührers. Die Bestrahlungszeit wurde stufenweise zwischen 30 und 240 Minuten variiert.

Die Auswertung der Analysenergebnisse ergab, daß sich bei einer Bestrahlungsdauer von 120 Minuten bei Verwendung des beschriebenen Brenners die gesamte Quecksilbermenge wiederfinden läßt.

e Analyse von Urin, Blut und Plasma

Bei der Analyse von Urin, Blut und Plasma kam es beim Durchblasen der Proben zur Bildung von Schaum, der in die Trocknungspatrone getrieben wurde.

Zunächst wurden die Reaktionsgefäße (Erlenmeyer-Kolben) der gelieferten Zusatzapparatur gegen Reagenzgläser mit den Abmessungen 200 x 20 mm ausgetauscht. Dies genügte für die Untersuchung von Urinproben. Die Schaumbildung bei Verwendung von Blut oder Plasma konnte aber nur durch Zugabe von 5 bis 10 ml Äthanol oder Toluol zum Analysenansatz unterbunden werden. Andere höhere Alkohole erwiesen sich zur Schaumunterdrückung als weniger geeignet.

f Ermittlung des optimalen Meßbereichs

Durch Messungen von Standardverdünnungen von 2,00 bis 0,025 μg Hg in 30 ml H_2O wurde der optimale Meßbereich für das vorhandene Atomabsorptions-Spektralphotometer zwischen den Konzentrationen von 1,25 und 0,05 μg Hg in 30 ml H_2O gefunden.

g Wiederauffinden zugefügter Quecksilbermengen in wässrigen Lösungen, Urin, Blut und Plasma

Die Quecksilbermengen von 1,00 - 0,50 - 0,10 - 0,05 μg wurden zu Ansätzen von je 30 ml H_2O , Urin, Blut und Plasma gegeben und nach den drei beschriebenen Verfahren behandelt

und gemessen.

Aus diesen Meßreihen resultierten die in den Tabellen 6 bis 9 (S. 31 bis 34) aufgeführten Ergebnisse.

h Bestimmung des Zeitaufwandes für die Analysen

Der Zeitaufwand für die Bestimmung des anorganisch gebundenen Quecksilbers nach der von BRANDENBERGER u. BADER und anderen Autoren beschriebene Methode (Methode A) beträgt ca. 20 Minuten, derjenige für die Analyse des anorganischen und des Gesamt-Quecksilbers nach der von DUJMOVIC u. WINKLER angegebenen Methode (Methode B_a und B_G) ca. 30 Minuten⁺), einschließlich der Einbrenndauer für die Quecksilber-Hohlkathodenlampe des Atomabsorptions-Spektralphotometers.

⁺) Nicht gerechnet wurde die UV-Bestrahlungszeit von 120 Minuten.

Lfd. Nr.	Hg-Menge $\mu\text{g}/30\text{ ml}$	Transmission %	Extinktion
	Methode A		
1	1,00	38,50	0,414
2	0,50	62,00	0,208
3	0,10	91,00	0,041
4	0,05	95,50	0,020
	Methode B _a		
1	1,00	39,00	0,409
2	0,50	61,50	0,211
3	0,10	90,50	0,043
4	0,05	96,50	0,015
	Methode B _G		
1	1,00	38,00	0,420
2	0,50	61,00	0,215
3	0,10	91,00	0,041
4	0,05	96,50	0,015

Tab. 6 Meßergebnisse für das Wiederauffinden von Quecksilber in wässrigen Lösungen

Lfd. Nr.	Hg-Menge $\mu\text{g}/30 \text{ ml}$	Transmission %	Extinktion
	Methode A		
1	1,00	39,00	0,409
2	0,50	61,50	0,211
3	0,10	91,00	0,041
4	0,05	96,00	0,018
	Methode B _a		
1	1,00	38,00	0,420
2	0,50	61,50	0,211
3	0,10	91,50	0,038
4	0,05	96,00	0,018
	Methode B _G		
1	1,00	38,50	0,414
2	0,50	61,50	0,211
3	0,10	91,00	0,041
4	0,05	96,00	0,018

Tab. 7 Meßergebnisse für das Wiederauffinden von Quecksilber in Urin

Lfd. Nr.	Hg-Menge $\mu\text{g}/30\text{ ml}$	Transmission %	Extinktion
	Methode A		
1	1,00	38,50	0,414
2	0,50	61,00	0,215
3	0,10	90,50	0,043
4	0,05	95,00	0,022
	Methode B _a		
1	1,00	37,50	0,426
2	0,50	61,50	0,211
3	0,10	91,00	0,041
4	0,05	96,00	0,018
	Methode B _G		
1	1,00	38,50	0,414
2	0,50	61,50	0,211
3	0,10	91,50	0,038
4	0,05	96,00	0,018

Tab. 8 Meßergebnisse für das Wiederauffinden von Quecksilber in Blut

Lfd. Nr.	Hg-Menge $\mu\text{g}/30\text{ ml}$	Transmission %	Extinktion
	Methode A		
1	1,00	37,50	0,426
2	0,50	61,50	0,211
3	0,10	91,50	0,038
4	0,05	95,50	0,020
	Methode B _a		
1	1,00	38,50	0,414
2	0,50	61,50	0,211
3	0,10	92,00	0,036
4	0,05	96,00	0,018
	Methode B _G		
1	1,00	38,50	0,414
2	0,50	61,50	0,211
3	0,10	91,00	0,041
4	0,05	95,50	0,020

Tab. 9 Meßergebnisse für das Wiederauffinden von Quecksilber in Plasma

IV Ergebnisse der Vorversuche

Die Ergebnisse der Vorversuche sind die folgenden Arbeitsvorschriften für die Dithizon-Titrationsmethode und die Atomabsorptions-Spektralphotometrie-Verfahren.

1. Dithizon-Methode

Arbeitsvorschrift für die quantitative Quecksilberbestimmung in wässrigen Lösungen, Urin und Blut

Geräte	1 Liebig-Rückflußkühler, NS 29
	1 250 ml Schliff-Rundkolben, NS 29
	1 Heizpilz, passend für den 250 ml Schliff-Rundkolben
	2 200 ml Scheidetrichter mit 100 ml-Markierung
	1 50 ml Vollpipette
	2 5 ml Meßpipetten
	1 4 ml Vollpipette
	4 2 ml Vollpipetten
	1 25 ml Meßkolben
	Glasperlen
Chemikalien	Kaliumpermanganat (KMnO_4) p.a. gepulvert
	50%-ige Schwefelsäure
	Hydroxylammoniumsulfat ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) p.a.
	Dithizonlösung (7 mg Dithizon in 1000 ml Tetrachlorkohlenstoff)
	Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) p.a. frisch destilliert
	Ammoniaklösung ($\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1000$)
	2N Essigsäure (CH_3COOH)

Lösung A: 2 ml 50%-ige H_2SO_4 + 4 ml 1,5%-
iges $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Natriumthiosulfat)
+ 75 ml H_2O
Aqua bidest.¹⁾

Arbeitsanleitung

50 ml Analysenprobe werden mit der Vollpipette in einen 250 ml Schliff-Rundkolben²⁾ gegeben, dazu werden dann unter ständigem Umschwenken 4 g gut gepulvertes Kaliumpermanganat gefügt. Als Siedehilfe werden in den Kolben einige gereinigte Glasperlen gegeben. Der mit dem Liebig-Kühler verbundene Kolben wird dann für eine Stunde stehengelassen. Mit einer Pipette werden dann sehr langsam³⁾ von oben durch den Kühler zweimal je 5 ml 50%-ige Schwefelsäure zugesetzt. Diesen Ansatz erhitzt man bis zum schwachen Sieden und hält ihn 30 Minuten bei dieser Temperatur. Nachdem der Kolben wieder abgekühlt ist, wird 1 g festes Hydroxylammoniumsulfat zugesetzt, um den gebildeten Braunstein zu Mangan(II)-salzen zu reduzieren. Wird das Reaktionsgemisch noch nicht klar, muß noch weiteres Hydroxylammoniumsulfat zugefügt werden, bis eine klare fast farblose Lösung entsteht. Dann werden noch 0,6 g als Überschuß zugegeben und nochmals bis gerade zum Sieden erhitzt. Der Kolben wird dann in Eiswasser gekühlt. Die erkaltete Flüssigkeit wird in einen 200 ml Scheidetrichter überführt und bis zur 100 ml-Marke mit Aqua bidest. aufgefüllt.

In den Scheidetrichter werden 2 ml der Dithizonlösung pipettiert und zwei Minuten kräftig geschüttelt. Schlägt dabei die grüne Farbe der Dithizonphase nicht nach Orangefarben um, ist kein Quecksilber in der Analysenprobe vorhanden. Färbt sich aber die Dithizonphase orangefarben an, hat sich Quecksilberdithizonat gebildet. Der Extraktionsvorgang, Zugabe von 2 ml Dithizonlösung mit anschließendem zweiminütigen Schütteln, wird solange wiederholt, bis die letzte abgelassene Dithizonphase keine Farbbänderung mehr zeigt.

Zum Schluß wird die wässrige Phase noch zweimal mit je 2 ml reinem Tetrachlorkohlenstoff nachgeschüttelt und diese Waschphase mit der übrigen Dithizonschicht vereinigt. Noch vorhandenes ungebundenes Dithizon wird durch zweimaliges Ausschütteln mit je 5 ml der verdünnten Ammoniaklösung als Ammoniumdithizonat mit der wässrigen Phase entfernt.

Es resultiert eine rein orangerot gefärbte Lösung von Quecksilberdithizonat in Tetrachlorkohlenstoff. Diese Lösung ist außerordentlich lichtempfindlich. Zur Herabsetzung dieser Lichtempfindlichkeit und zur Entfernung von noch vorhandenen Ammoniakspuren wird der Ansatz mit 10 ml 2N Essigsäure⁴⁾ ausgeschüttelt, die Tetrachlorkohlenstoffphase vollständig in einen Meßkolben abgelassen und auf ein definiertes Volumen gebracht, wenn der Quecksilbergehalt photometrisch bei 485 nm nach der Einfarbenmethode bestimmt werden soll.

Steht aber nur ein Filterphotometer zur Verfügung, empfiehlt es sich, nach einem Reversionsverfahren zu arbeiten. Dazu muß das orangerote Quecksilberdithizonat zerstört werden. Die Aufspaltung des Quecksilberdithizonkomplexes erfolgt durch Schütteln mit der Lösung A (schwach schwefelsaure Natriumsulfatlösung). Dabei verliert die Tetrachlorkohlenstoffschicht ihre orangerote Färbung und nimmt die grüne Farbe des undissoziierten Dithizons an. Das Quecksilber geht in ionogener Form in die wässrige Phase über. Nach Trennung der Phasen wird die untere grün gefärbte vollständig in einen 25 ml Meßkolben abgelassen und bis zur Marke mit reinem Tetrachlorkohlenstoff aufgefüllt. Die Messung wird dann kolorimetrisch unter Verwendung eines Filters Hg 623 vorgenommen.

Bei Quecksilberbestimmungen im Mikrogramm-Bereich ist es zweckmäßig, mit gleichem Gerät und gleichen Chemikalien-Mengen einen Blindwert (Chemikalienblindwert) anzufertigen und zur Kompensation bei der Photometrie zu verwenden.

1) Statt Austauscherwasser aus einem Ionen-Mischbettaus-

tauscher nur quarzbidestilliertes Wasser verwenden!

- 2) Alle zur Analyse verwendeten Geräte werden durch Spülen mit heißer halbverdünnter Salpetersäure und mehrmaligem Nachspülen mit Aqua bidest. quecksilberfrei gemacht.
- 3) Es ist mit starker Schaumbildung zu rechnen, bei zu schneller Säurezugabe kann das Reaktionsgemisch bis in den Kühler steigen und so den Analysenansatz unbrauchbar machen.
- 4) Die Essigsäure wurde in die Methode eingeführt, um den Komplex des Quecksilberdithizonates gegen Licht zu stabilisieren und um den restlichen Ammoniak zu entfernen.

2. Methoden der flammenlosen Atomabsorptions-Spektral- photometrie

Arbeitsvorschriften für die quantitative Quecksilberbe- stimmung in wässrigen Lösungen, Urin, Blut und Plasma

Geräte	1 Atomabsorptions-Spektralphotometer FD 3 mit Monochromator M 4 QIII und Anzeige- gerät PM QII der Fa. Carl Zeiss
	1 Quecksilber-Hohlkathodenlampe der Fa. Carl Zeiss
	1 Quecksilber-Zusatz mit Spezialküvette für die flammenlose Atomabsorption zum Atomabsorptions-Spektralphotometer FD 3 der Fa. Carl Zeiss
	1 Schreiber Servogor RE 511 Reaktionsgefäße (Reagenzgläser 200 x 20 mm)

Geräteparameter	Atomabsorptions-Spektralphotometer FD 3 Spaltbreite: 0,02 mm Spektrallinienbereich: 253,7 nm Verstärker: Stufe 9 Empfindlichkeitsstufe: um Faktor 10 erhöht Dämpfung: Stufe II Blende: 3,5 mm Lampenstromstärke der Quecksilber- Hohlkathodenlampe: 15,00 mA Einbrenndauer der Hohlkathoden- lampe: 15 min Schreiber Servogor RE 511 Schreiberverstärker (Eingang): 5,00 mV Papiervorschub: 30,00 mm/min.
-----------------	---

Zusatzgerät zur Quecksilberanalyse

Pumpe: mittlere Stufe

Reaktionsgefäße: Reagenzgläser

200 x 20 mm

Trocknungsmittel: Wechsel nach 20 bis
30 Messungen

Chemikalien

für die Methoden A und B gemeinsam

Magnesiumperchlorat p.a. -Fa. Merck-

Jodkohle p.a. -Riedel de Haen-

Quecksilberstandard -Riedel de Haën-

Aqua bidest. (quarzbidestilliert)

a Bestimmung anorganisch gebundenen Quecksilbers (Methode A)

zusätzliche

Geräte

1 30 ml Vollpipette

1 2 ml Vollpipette

zusätzliche

Chemikalien

40%-ige salzsaure Zinn(II)-chlorid-

lösung (40 g Zinn(II)-chlorid p.a.

in 100 ml konz. Salzsäure

suprapur -beides Fa. Merck-)

Analysenvorschrift

Wässrige Lösungen und Urin

30 ml Probelösung werden in ein Reaktionsgefäß der Zusatzapparatur für die Quecksilberbestimmung gegeben, dazu werden unmittelbar vor der Messung 2 ml salzsaure Zinn(II)-chloridlösung pipettiert. Diese Probe kann so direkt mittels der AAS gemessen werden.

Blut und Plasma

30 ml durch EDTA-Lösung ungerinnbar gemachtes Blut oder Plasma können nach Zugabe von 5 bis 10 ml Äthanol oder

Toluol und 2 ml der Zinn(II)-chloridlösung ebenfalls direkt gemessen werden.

b Bestimmung von anorganisch gebundenem Quecksilber (Methode B_a)

zusätzliche

Geräte	1	100 ml Becherglas
	1	60 ml Vollpipette
	1	1 ml Meßpipette
	1	1 ml Vollpipette
	2	2 ml Vollpipetten

zusätzliche

Chemikalien	50%-ige Schwefelsäure p.a. -Fa. Merck-verd. Salpetersäure p.a. ($\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$) -Fa. Merck-
	5%-ige Kaliumpermanganatlösung (5 g Kaliumpermanganat p.a. -Fa. Merck- in 100 ml H_2O)
	2%-ige Hydroxylammoniumchloridlösung (2 g Hydroxylammoniumchlorid p.a. -Fa. Merck- in 100 ml H_2O)
	10%-ige schwefelsaure Zinn(II)-chloridlösung (10 g Zinn(II)-chlorid in 100 ml 1N Schwefelsäure -beides p.a. Fa. Merck-)
	96% Athanol p.a.
	99% Toluol p.a.

Analysenvorschrift

Wässrige Lösungen und Urin

60 ml Probelösung werden in ein Becherglas pipettiert und mit 0,5 ml der 5%-igen Kaliumpermanganatlösung versetzt. Es werden dann 2 ml verd. Salpetersäure, 2 ml 50%-ige Schwefelsäure und 1 ml 2%-ige Hydroxylammoniumchlorid-

lösung hinzugefügt und danach ein kräftiger Luftstrom durch die Probe geblasen, bis sie gerade farblos wird. Die angesetzten 60 ml werden in 30 ml Portionen geteilt und nach Zugabe von 5 ml schwefelsaurer Zinn(II)-chloridlösung in das Reaktionsgefäß mit Hilfe der AAS gemessen.

Blut und Plasma

Blut und Plasma können ebenfalls ohne weitere Vorbereitung analysiert werden, nur muß den Ansätzen nach der Zugabe der Hydroxylammoniumchloridlösung noch 5 bis 10 ml Äthanol oder Toluol zugefügt werden.

c Bestimmung von Gesamt-Quecksilber (Methode B_G)

zusätzliche

Geräte	1	Höhensonne mit 80W-Brenner
	1	langsam-laufender Magnetrührer
	1	100 ml Quarzbecherglas
	1	60 ml Vollpipette
	1	1 ml Meßpipette
	1	1 ml Vollpipette
	2	2 ml Vollpipetten

zusätzliche

Chemikalien wie für die Methode B_a

Analysenvorschrift

Wässrige Lösungen und Urin

In einem Quarzbecherglas werden 60 ml Probelösung mit 1 ml der 5%-igen Kaliumpermanganatlösung versetzt. Dann werden 2 ml verd. Salpetersäure und 2 ml 50%-ige Schwefelsäure zugegeben. Der so vorbereitete Ansatz wird 120 Minuten mit einer UV-Lampe unter ständigem Durchmischen durch einen langsam-laufenden Magnetrührer bestrahlt. Wenn die Probe sich während der Bestrahlung entfärbt, muß ihr noch

soviel Kaliumpermanganatlösung zugegeben werden, bis sie sich gerade nicht mehr entfärbt. Nach der UV-Bestrahlung wird die Probe mit 1 ml 2%-ige Hydroxylammoniumchloridlösung versetzt und mit Luft durchblasen. Entfärbt sich dabei die Probe nicht, wird noch soviel Hydroxylammoniumchloridlösung zugesetzt, bis sich der Ansatz gerade entfärbt. 30 ml der Analysenprobe werden in das Reaktionsgefäß des Quecksilberzusatzgerätes überführt und mit 5 ml schwefelsaurer Zinn(II)-chloridlösung zur Reduktion des Quecksilbers (Hg^{2+} in metall. Hg) versetzt. So vorbereitet kann der Probenansatz mittels der AAS gemessen werden.

Blut und Plasma

Blut und Plasma können auch ohne weitere Vorbereitung gemessen werden, nur muß den Ansätzen nach der UV-Bestrahlung und der Zugabe der Hydroxylammoniumchloridlösung noch 5 bis 10 ml Äthanol oder Toluol zugesetzt werden.

E Hauptversuche

I Erstellen einer Eichkurve

Für die Eichkurve wurden folgende Standardverdünnungen aus einem Quecksilberstandard von 100 μg Hg in 1000 ml H_2O der Fa. Riedel de Haën hergestellt:

1,250 - 1,000 - 0,750 - 0,500 - 0,250 - 0,225 - 0,200 -
0,175 - 0,150 - 0,125 - 0,100 - 0,075 - 0,050 - 0,025 μg Hg
in 30 ml H_2O

Diese Eichlösungen wurden nach den Methoden A, B_a und B_G aufgeschlossen, mit den vorhandenen Geräten und den angegebenen Parametern in jeweils drei Meßreihen analysiert. Für jede Konzentration lagen dann neun Meßergebnisse vor, die daraus errechneten arithmetischen Mittelwerte sind in Tabelle 10 aufgeführt (S.46).

Wie aus der graphischen Darstellung der Meßwerte hervorgeht, zeigt die Eichkurve einen linearen Verlauf und geht durch den Nullpunkt. (dazu Abb. 5 u.6, S.47 u.48)

II Innerer Standard

Durch die Zugabe eines sogenannten 'Inneren Standards' zu den Analysenproben, auch 'Zumischverfahren' oder 'Additionsmethode' genannt, kann erreicht werden, daß die Anzeige beim Atomabsorptions-Spektralphotometer bei geringen Quecksilbermengen in der Probe aus dem Bereich des Grundrauschens in einen besser meßbaren Bereich angehoben werden kann und daß durch Zugabe bekannter, aber unterschiedlicher Mengen Quecksilber zu den Proben nach dem Zumischverfahren oder der Additionsmethode eine Reihe von physikalischen Interferenzen ausgeschaltet werden können.

Werden den Probeansätzen Eichlösungen verschiedener

Konzentrationen zugemischt, kann durch graphisches Extrapolieren gegen Null die wahre Menge Quecksilber in den Ansätzen festgestellt werden. (dazu Abb. 7 u. 8, S.49)

Lfd. Nr.	Hg-Menge $\mu\text{g}/30\text{ ml}$	Transmission %	Extinktion
1	1,250	30,00	0,523
2	1,000	38,00	0,420
3	0,750	48,00	0,318
4	0,500	61,50	0,215
5	0,250	78,50	0,105
6	0,225	80,50	0,094
7	0,200	83,00	0,081
8	0,175	84,50	0,073
9	0,150	86,50	0,063
10	0,125	88,50	0,053
11	0,100	91,00	0,041
12	0,075	93,00	0,032
13	0,050	95,50	0,022
14	0,025	98,00	0,009

Tab. 10 Mittelwerte der Meßergebnisse zur Erstellung
der Eichkurve für die AAS-Methoden

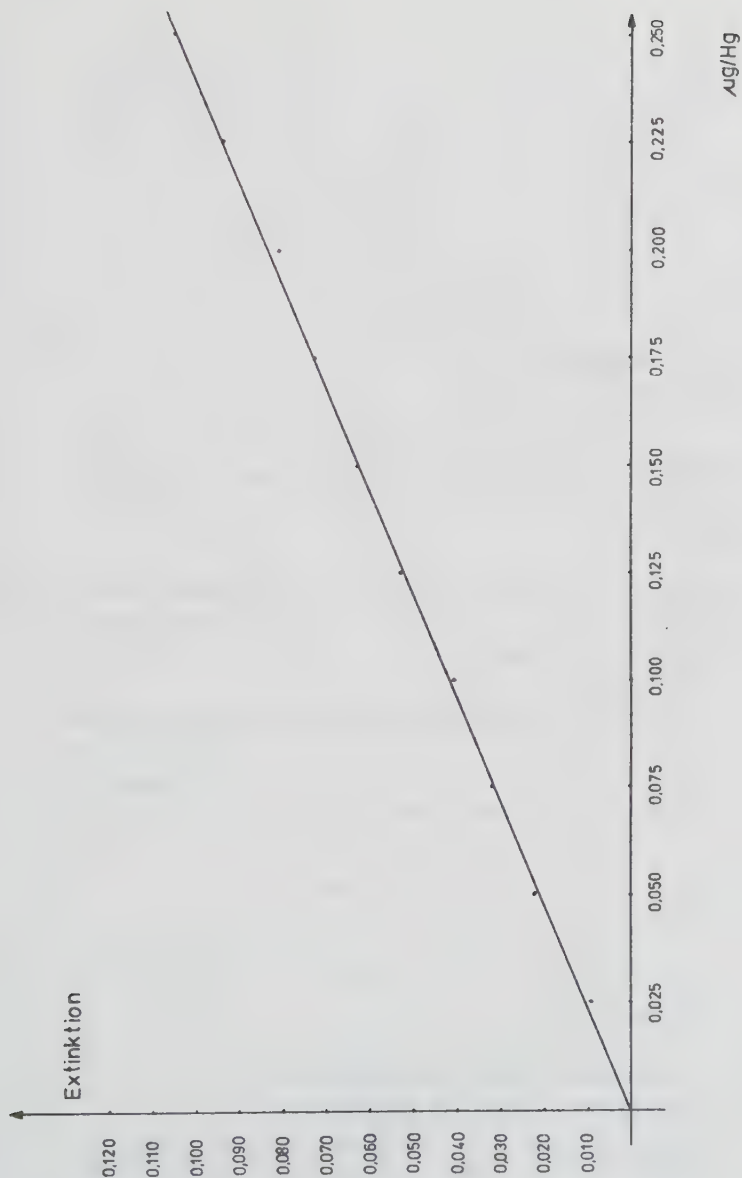


Abb. 5 Eichkurve für die AAS-Methoden
Bereich 0 bis 0,250 µg Hg/30 ml

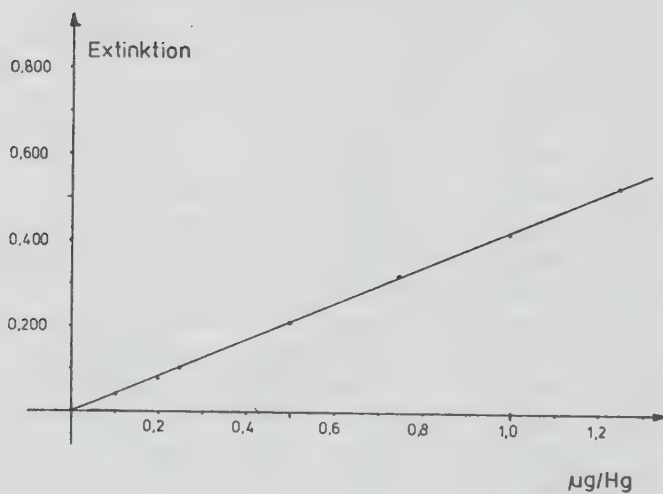


Abb. 6 Eichkurve für die AAS-Methoden
Bereich 0 bis 1,25 µg Hg/30 ml

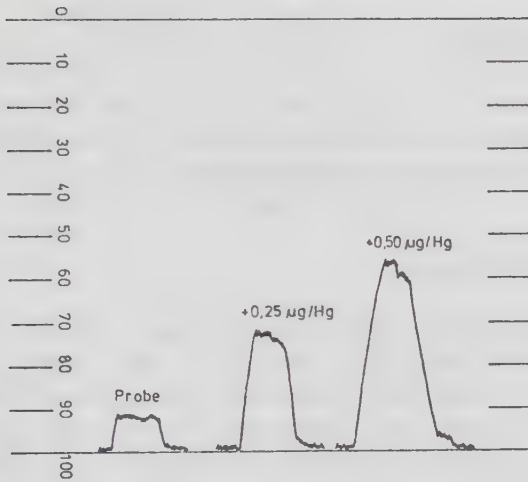


Abb. 7 Additionsverfahren mit Eichlösungen verschiedener Konzentrationen

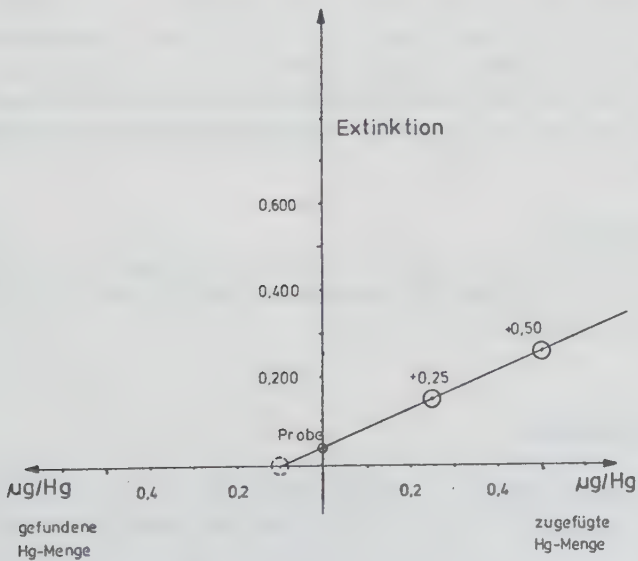


Abb. 8 Additionsverfahren
Extrapolieren der gefundenen Werte gegen Null

III Analysenproben

Die Quecksilberspurenbestimmung wurde in nativem Urin, Blut und in Wasserproben durchgeführt.

1. Urin- und Blutproben

Durch ein Rundschreiben⁺⁾ an alle Institute und Kliniken der Philipps-Universität Marburg wurden diejenigen Personen gebeten, sich einer Untersuchung auf eine mögliche Quecksilberbelastung zu unterziehen, die in ihrem Arbeitsbereich mit Quecksilber oder seinen chemischen Verbindungen in Berührung kamen. Es meldeten sich daraufhin 28 Betroffene.

a Urinproben

Von insgesamt 40 Personen wurden Urinproben auf einen Quecksilbergehalt untersucht. 28 Probanden (A1 bis A28) davon waren durch ihre berufliche Tätigkeit -wie oben angegeben- quecksilberexponiert, die übrigen 12 Untersuchten (B1 bis B12) waren mit großer Wahrscheinlichkeit nicht mit Quecksilber in Berührung gekommen. Von allen 40 Probanden wurden 24-Stunden-Sammelurine untersucht. (dazu die Tabellen 11 u. 12, S. 52 u. 55)

b Blutproben

Von den Probanden A1 bis A27 wurden jeweils 30 ml Blut mit einer 30 ml Venüle[®] abgenommen und mit EDTA-Lösung ungerinnbar gemacht.

2. Wasserproben

Insgesamt wurden 12 Wasserproben (W1 bis W12) untersucht. 3 Proben (W8 bis W10) wurden der Lahn an verschie-

⁺⁾ Das Rundschreiben wurde gemeinsam mit der Personalärztin der Philipps-Universität Marburg verfaßt.

denen Stellen in Marburg entnommen, 7 Proben⁺) (W1 bis W7) stammten von Kontrollbrunnen rund um Mülldeponien der Stadt Marburg und 2 Proben (W11 u. W12) waren Trinkwasser der Stadt Marburg. Eine Trinkwasserprobe (W11) wurde im Institut für Rechtsmedizin und eine Probe (W12) aus dem marburger Wassernetz in der Südstadt entnommen. (dazu Tab. 13, S. 56)

⁺) Diese Proben wurden freundlicherweise von den Stadtwerken -Wasserwerk- übergeben.

Lfd. Nr.	Geschlecht	Alter Jahre	Dauerd. Exposition - Jahre	Hg - Verbindungen	Krankh. - Symptome	Beruf	24-h-Urin ml
A 1	♂	31	9	Methyl-Hg Hg-Jodid metall. Hg	Ø	Chemiker	1278
A 2	♂	29	4	Dimethyl-Hg metall. Hg	Ø	Chemiker	1385
A 3	♂	31	1	Dimethyl-Hg metall. Hg	Ø	Chemiker	875
A 4	♂	28	3	Dimethyl-Hg metall. Hg	Ø	Chemiker	2150
A 5	♂	33	4	Dimethyl-Hg Hg-Jodid metall. Hg	Ø	Chemiker	1209
A 6	♂	26	2	Dimethyl-Hg metall. Hg	Ø	Chemiker	1000
A 7	♂	46	12	anorg. Hg org. Hg	Ø	Chem. Laborant	1296
A 8	♂	34	1	anorg. Hg org. Hg	Ø	Chem. Laborant	1276
A 9	♂	31	4	Methyl-Hg metall. Hg	Ø	Chemiker	1072

Lfd. Nr.	Geschlecht	Alter Jahre	Dauer d. Exposition - Jahre	Hg-Verbindungen	Krankh. - Symptome	Beruf	24-h-Urin ml
A 10	♂	28	2	Methyl-Hg metall. Hg	Ø	Chemiker	1150
A 11	♀	25	4	Dimethyl-Hg Hg-Jodid	Ø	Chemiker	1265
A 12	♂	27	2	anorg. Hg org. Hg	Ø	Chemiker	1341
A 13	♂	32	5	Methyl-Hg metall. Hg	Ø	Chemiker	1060
A 14	♂	27	4	anorg. Hg org. Hg	Ø	Chemiker	1270
A 15	♂	36	11	metall. Hg	Ø	techn. Angest.	1385
A 16	♂	49	28	metall. Hg	Ø	techn. Angest.	1020
A 17	♂	35	8	metall. Hg	Ø	techn. Angest.	1313
A 18	♀	24	4	Hg-Chlorid	Ø	Drogistin	980
A 19	♀	20	2	metall. Hg	Ø	Chemo-Techn.	1127
A 20	♀	23	2,5	Amalgame	Ø	MTA	1083
A 21	♀	27	10	Amalgame	Ø	ZAH ^{*)}	1273

Lfd. Nr.	Geschlecht	Alter Jahre	Dauer d. Exposition - Jahre	Hg - Verbindungen	Krankh. - symptome	Beruf	24-h-Urin ml
A 22	♀	19	2	Amalgame	Ø	ZAH	875
A 23	♀	18	1	Amalgame	Ø	ZAH	1170
A 24	♀	30	14	Amalgame	Ø	ZAH	1280
A 25	♀	23	6	Amalgame	Ø	ZAH	1251
A 26	♀	21	3	Amalgame	Ø	ZAH	1312
A 27	♀	23	3,5	Amalgame	Ø	ZAH	1124
A 28	♂	48	15	Hg-Nitrat	Ø	Chemiker	1074

Tab. 11 Daten der quecksilberexponierten Personen

*) ZAH = Zahnarzthelferin

Lfd. Nr.	Geschlecht	Alter Jahre	Dauerd.Expo- sition -Jahre	Hg - Verbindungen	Krankh. - symptome	Beruf	24-h-Urin ml
B 1	♂	21	keine	Exposition	Ø	Student	1238
B 2	♀	24			Ø	Krankenschwester	957
B 3	♂	26			Ø	Arzt	1105
B 4	♀	22			Ø	Krankenschwester	1250
B 5	♂	30			Ø	Arzt	1000
B 6	♀	28	Exposition		Ø	Student	1025
B 7	♂	28			Ø	Student	1308
B 8	♂	26			Ø	Arzt	1587
B 9	♂	27			Ø	Student	1058
B 10	♂	32			Ø	Arzt	1478
B 11	♀	28			Ø	Arzt	872
B 12	♂	31			Ø	Arzt	1288

Tab. 12 Daten der nicht exponierten Personen

Lfd. Nr.	Entnahmeort	Menge ml
W 1	Probebohrungen	2000
W 2		2000
W 3	des	2000
W 4		2000
W 5	Wasserwerks der	2000
W 6		2000
W 7	Stadt Marburg	2000
W 8	Lahn oberhalb Marburgs	1000
W 9	Lahn innerhalb Marburgs	1000
W 10	Lahn unterhalb Marburgs	1000
W 11	Trinkwasser (Institut)	1000
W 12	Trinkwasser (Südstadt)	1000

Tab. 13 Wasserproben

IV Analysen und Ergebnisse

1 Urinproben

Die zu untersuchenden Proben wurden jeweils nach den Methoden A, B_a und B_G zweimal analysiert. Die Untersuchungsproben der exponierten Personen sind in den Tabellen 13 bis 16 für die einzelnen Methoden zusammengefaßt (S.58 bis 65). Die Analysenproben der nicht exponierten Personen waren alle negativ, d.h. die Quecksilberkonzentration lag unterhalb der Nachweisgrenze der angegebenen Methoden.

2 Blutproben

Alle zu untersuchenden Blutproben wurden ebenfalls nach den Methoden A, B_a und B_G zweimal gemessen. Sie waren alle quecksilbernegativ.

3 Wasserproben

Auch die Wasserproben wurden mittels der drei Analysemethoden untersucht, sie erwiesen sich alle als quecksilberfrei.

Lfd. Nr.	Transmission %	Extinktion	$\hat{=}$ $\mu\text{g Hg}/30 \text{ ml}$	$=\mu\text{g Hg}/1000 \text{ ml}$	24-h-Urin ml	$=\mu\text{g Hg}/24\text{-h-Urin}$
A 1	nicht meßbar ⁺⁾				1278	
A 2	nicht meßbar				1385	
A 3	nicht meßbar				875	
A 4	nicht meßbar				2150	
A 5	nicht meßbar				1209	
A 6	nicht meßbar				1000	
A 7	nicht meßbar				1296	
A 8	nicht meßbar				1276	
A 9	nicht meßbar				1072	
A 10	nicht meßbar				1150	
A 11	nicht meßbar				1265	
A 12	nicht meßbar				1341	
A 13	nicht meßbar				1060	
A 14	93,00	0,032	0,085	2,80	1270	3,60
A 15	nicht meßbar				1385	
A 16	nicht meßbar				1020	

Lfd. Nr.	Transmission %	Extinktion	$\hat{=}\mu\text{g Hg}/30\text{ ml}$	$=\mu\text{g Hg}/1000\text{ ml}$	24-h-Urin ml	$=\mu\text{g Hg}/24\text{-h-Urin}$
A 17	nicht meßbar ⁺⁾				1313	
A 18	nicht meßbar				980	
A 19	nicht meßbar				1127	
A 20	nicht meßbar				1083	
A 21	nicht meßbar				1273	
A 22	nicht meßbar				875	
A 23	nicht meßbar				1170	
A 24	nicht meßbar				1280	
A 25	nicht meßbar				1251	
A 26	nicht meßbar				1312	
A 27	nicht meßbar				1124	
A 28	87,00	0,061	0,14	4,67	1074	5,01

Tab. 13 Ergebnisse der Quecksilberspuren-Bestimmung - anorganisches Quecksilber (Methode A)

⁺⁾ nicht meßbar heißt, daß die Meßsignale im Bereich des Grundrauschens bei Transmissionswerten von über 94,00% liegen

Lfd. Nr.	Transmission %	Extinktion	$\hat{=}\mu\text{g Hg}/30\text{ ml}$	$=\mu\text{g Hg}/1000\text{ ml}$	24-h-Urin ml	$=\mu\text{g Hg}/24\text{-h-Urin}$
A 1	nicht meßbar ⁴⁾				1278	
A 2	nicht meßbar				1389	
A 3	nicht meßbar				2279	
A 4	nicht meßbar				2150	
A 5	nicht meßbar				1209	
A 6	nicht meßbar				1000	
A 7	nicht meßbar				1236	
A 8	nicht meßbar				1276	
A 9	nicht meßbar				1072	
A 10	nicht meßbar				1150	
A 11	nicht meßbar				1269	
A 12	nicht meßbar				1241	
A 13	nicht meßbar				1060	
A 14	95,00	0,032	0,089	2,80	1270	3,60
A 15	nicht meßbar				1389	
A 16	nicht meßbar				1020	

Lfd. Nr.	Transmission %	Extinktion	$\mu\text{g Hg}/30 \text{ ml}$	$=\mu\text{g Hg}/1000 \text{ ml}$	24-h-Urin ml	$=\mu\text{g Hg}/24\text{-h-Urin}$
A 17	nicht meßbar ⁺⁾				1313	
A 18	nicht meßbar				980	
A 19	nicht meßbar				1127	
A 20	nicht meßbar				1083	
A 21	nicht meßbar				1273	
A 22	nicht meßbar				875	
A 23	nicht meßbar				1170	
A 24	nicht meßbar				1280	
A 25	nicht meßbar				1251	
A 26	nicht meßbar				1312	
A 28	87,00	0,061	0,14	4,67	1124	5,01
1074						

Tab. 14 Ergebnisse der Quecksilberspuren-Bestimmung - anorganisches Quecksilber (Methode R₉)

⁺⁾ siehe Tab. 13

Lfd. Nr.	Transmission %	Extinktion	$\hat{=}$ $\mu\text{g Hg}/30 \text{ ml}$	$\hat{=}$ $\mu\text{g Hg}/1000 \text{ ml}$	24-h-Urin ml	$\hat{=}$ $\mu\text{g Hg}/24\text{-h-Urin}$
A 1	nicht meßbar ⁴⁾				1278	
A 2	92,00	0,036	0,09	3,00	1385	4,16
A 3	nicht meßbar				875	
A 4	nicht meßbar				2150	
A 5	94,00	0,027	0,065	2,10	1209	2,25
A 6	nicht meßbar				1000	
A 7	nicht meßbar				1296	
A 8	nicht meßbar				1276	
A 9	nicht meßbar				1072	
A 10	nicht meßbar				1150	
A 11	nicht meßbar				1265	
A 12	nicht meßbar				1341	
A 13	nicht meßbar				1060	
A 14	92,00	0,036	0,09	3,00	1270	3,81
A 15	nicht meßbar				1385	
A 16	nicht meßbar				1020	

Lfd. Nr.	Transmission %	Extinktion	$\bar{\epsilon}$ $\mu\text{g Hg}/30 \text{ ml}$	$=\mu\text{g Hg}/1000 \text{ ml}$	24-h-Urin ml	$=\mu\text{g Hg}/24\text{-h-Urin}$
A 1	nicht meßbar ¹⁾				1800	
A 18	nicht meßbar				1800	
A 19	nicht meßbar				1120	
A 20	nicht meßbar				1000	
A 21	nicht meßbar				1000	
A 22	nicht meßbar				800	
A 23	nicht meßbar				1100	
A 24	nicht meßbar				1000	
A 25	nicht meßbar				1000	
A 26	nicht meßbar				1100	
A 27	nicht meßbar				1100	
A 28	87,00	0,16		0,00	1000	0,01

Tab. 19 Ergebnisse der Quasistatistikuntersuchung - Gesamt-Quasistatistik (Methode H₂)

¹⁾ siehe Tab. 17

Lfd. Nr.	Gesamt-Hg µg/30 ml	anorg. - Hg µg/30 ml	org. - Hg µg/30 ml	org. - Hg µg/1000 ml	24-h-Urin ml	org. - Hg µg/24-h-Urin
A 1	nicht meßbar ^{*)}				1278	
A 2	0,09	0,00	0,09	3,00	1385	4,16
A 3	nicht meßbar				875	
A 4	nicht meßbar				2150	
A 5	0,065	0,00	0,065	2,10	1209	2,25
A 6	nicht meßbar				1000	
A 7	nicht meßbar				1296	
A 8	nicht meßbar				1276	
A 9	nicht meßbar				1072	
A 10	nicht meßbar				1150	
A 11	nicht meßbar				1265	
A 12	nicht meßbar				1341	
A 13	nicht meßbar				1060	
A 14	0,09	0,085	0,005	0,20	1270	0,21
A 15	nicht meßbar				1385	
A 16	nicht meßbar				1020	

Lfd. Nr.	Gesamt-Hg µg/30 ml	anorg. - Hg µg/30 ml	org. - Hg µg/30 ml	org. - Hg µg/1000 ml	24-h-Urin ml	org. - Hg µg/24-h-Urin
A 17	nicht meßbar ⁺⁾				1313	
A 18	nicht meßbar				980	
A 19	nicht meßbar				1127	
A 20	nicht meßbar				1083	
A 21	nicht meßbar				1273	
A 22	nicht meßbar				875	
A 23	nicht meßbar				1170	
A 24	nicht meßbar				1280	
A 25	nicht meßbar				1251	
A 26	nicht meßbar				1312	
A 27	nicht meßbar				1124	
A 28	0,14	0,14	0,00	0,00	1074	0,00

Tab. 16 Errechnete Ergebnisse der Quecksilberspurenbestimmung für den organischen Anteil

⁺⁾ siehe Tab. 13

F Diskussion

I Vergleich der Methoden

1. Dithizon-Titration verglichen mit flammenloser Atomabsorptions-Spektralphotometrie

Die Quecksilberspurenbestimmung durch Komplexbildung mit Dithizon und anschließender kolorimetrischer Messung ergibt gut reproduzierbare und genaue Ergebnisse. Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei $1,00 \mu\text{g Hg}/50 \text{ ml}$ oder $0,02 \text{ ppm}$. Die Zeit, die für die Probenvorbereitung, Durchführung der Titration und kolorimetrische Messung benötigt wird, liegt zwischen $3 \frac{1}{2}$ und 4 Stunden. Die Methode ist also sehr zeitaufwendig und beschäftigt eine Laborkraft für diesen Zeitraum fast vollständig. Außerdem sind eine Reihe von Störeinflüssen, die durch einige Anionen und Kationen hervorgerufen werden, zu berücksichtigen.

Die flammenlose AAS liefert ebenso wie die Titration mit Dithizon gut reproduzierbare Analysenwerte. Die Nachweisgrenze bei dieser Methode liegt bei $0,05 \mu\text{g Hg}/30 \text{ ml}$ oder $0,0017 \text{ ppm}$. Die Atomabsorption ist also etwa zehnmal so empfindlich wie das Dithizonverfahren. Die reine Arbeitszeit für die Probenvorbereitung und Messung der Atomabsorption beträgt für diese Methode zwischen 20 und 30 Minuten. Die Atomabsorptions-Methoden sind nur mit geringen Störeinflüssen behaftet.

2. Vergleich der Atomabsorptions-Spektralphotometrie-Methoden A, B_a und B_G untereinander

BRANDENBERGER u. BADER, HATCH u. COT und WALSH haben eine Methode, anorganisches Quecksilber mittels der Atomabsorption nachzuweisen, beschrieben. Dieses Verfahren wurde mit einem von DUJMOVIC u. WENZLER beschriebenen verglichen.

Es stellte sich heraus, daß beide Verfahren gleich gute Resultate lieferten.

Die von BRANDENBERGER u. BADER und den anderen oben genannten Autoren beschriebene Methode (Methode A) reicht nur zum Nachweis anorganisch gebundenen Quecksilbers aus. Sie hat aber den Vorteil, sehr einfach zu sein, da zu dem nativen Untersuchungsmaterial nur noch 2 ml salzsaure Zinn(II)-chloridlösung zugefügt werden müssen.

Bei der etwas aufwendigeren Methode nach DUJMOVIC u. WINKLER (Methode B) müssen den Untersuchungsproben mehrere verschiedene Chemikalien zugesetzt werden. Damit ist die Gefahr des Einschleusens exogenen Quecksilbers erhöht.

Wenn neben dem anorganischen Quecksilber auch organisch gebundenes Quecksilber vorliegt oder vorliegen kann und der Gesamt-Quecksilbergehalt bestimmt werden soll, bietet sich diese Methode in der Variante B_G an. Durch Bestrahlung mit energiereichem UV-Licht werden die organischen Verbindungen aufgeschlossen und das nun ionogene Quecksilber kann dann nach Reduktion zu metallischem Quecksilber mittels der flammenlosen AAS nachgewiesen werden.

Der organisch gebundene Quecksilberanteil ist bei der Methode B durch Subtraktion zu finden, indem man von der ermittelten Gesamt-Quecksilbermenge den gemessenen anorganischen Anteil abzieht.

II Beurteilung der Untersuchungsergebnisse

Das Untersuchungsmaterial -Urin, Blut und Wasser- wurde nach den Methoden A, B_a , B_G analysiert.

Die Untersuchungen der Sammelurine der 28 quecksilber-exponierten Personen ergaben nur in zwei Fällen eine geringfügige Erhöhung der Quecksilberausscheidung, die aber noch im physiologischen Bereich lag. Daraus läßt sich schließen, daß trotz des täglichen Umgangs mit metallischem Quecksilber oder Quecksilberverbindungen bei Einhaltung der Schutzvorschriften, eine Gefährdung, die zu einer Quecksilbervergiftung führen könnte, nicht zu befürchten ist.

Die Untersuchung von im Universitätsbereich Beschäftigten hat außerdem ergeben, daß die gewerbeaufsichtlichen Bestimmungen nicht leichtsinnig mißachtet wurden.

Diese Schlußfolgerung trifft nur für die vorliegende Untersuchung zu, da andere Untersuchungen, die an Fabrikarbeitern der quecksilberverarbeitenden Industrie durchgeführt wurden, eine erhöhte Belastung und Gefährdung ergaben (DUFFIELD, RIETDORF, SZADKOWSKI, u.v.a.). Auch wird immer wieder von einzelnen Quecksilber-Intoxikationen bei Laboranten und Zahnarzthelferinnen berichtet (PREUSSNER, u.v.a.).

Durch Befragung des Probanden Nr. 28 ergab sich, daß die erhöhte Quecksilberausscheidung im zeitlichen Zusammenhang mit der Anwendung eines Sprühreagenz-Quecksilber(I)-nitrat in wässriger Lösung stand. Offensichtlich ist es beim Sprühen zu einer Aerosolbildung des Sprühmittels gekommen und durch unachtsames Arbeiten wurde Sprühnebel eingeatmet. Es ist bekannt, daß das Quecksilber in dieser Form besonders leicht resorbiert wird (NIELSEN KUDSK).

Für die leicht erhöhte Quecksilberausscheidung im Harn des Probanden Nr. 2 konnte keine weitergehende Erklärung gefunden werden, außer der ständigen Exposition im Laboratorium.

Da die Urin-Quecksilberkonzentrationen der untersuchten Personen sehr niedrig in Nähe der von der Analysenmethode gegebenen Nachweisgrenze lag, waren für die Blutuntersuchungen ebenfalls nur Werte in Höhe der physiologischen Konzentrationen (0,19 bis 0,52 $\mu\text{g Hg}/100\text{ ml Blut}$ nach HOPPE-SEYLER/THIERFELDER, KELLERSHON) zu erwarten.

In keiner der untersuchten Trinkwasserproben und in keiner der Grundwasser- sowie Oberflächenwasserproben konnte Quecksilber nachgewiesen werden.

III Bewertung der flammenlosen Atomabsorptions-Spektral- photometrie

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß die überprüften Methoden durch ihre einfache Handhabung und ihren geringen Zeitaufwand sich zu Routine-Untersuchungen solcher Personen eignen, die durch ihre Arbeit oder sonstige Exposition mit Quecksilber oder Quecksilberverbindungen in Berührung kommen.

Durch Kombination zweier AAS Methoden ist es möglich, die Anteile von ionogenem und organisch gebundenem Quecksilber nebeneinander zu bestimmen.

Die in der vorliegenden Untersuchung angewendete einfache Meßanordnung genügt für die Abklärung einer über das physiologische Maß hinausgehenden Erhöhung einer Blut-Quecksilberkonzentration oder einer erhöhten renalen Quecksilberausscheidung.

Zur Messung im unteren physiologischen Bereich müßte die Empfindlichkeit weiter gesteigert werden. Dies wäre durch Verwendung einer Intensitron-Hohlkathodenlampe, die durch erhöhte Emission den Rauschabstand verbessert, möglich. Eine Verbesserung der Meßergebnisse ließe sich daneben durch eine Modifikation des Pumpenteils der Quecksilberzusatzapparatur für die flammenlose AAS erreichen und zwar dadurch, daß man den Quecksilberdampfstrom nach Verlassen der Meßküvette nicht in einem Auffanggefäß adsorbiert, sondern im Kreislauf wieder durch die Meßküvette führt. Dadurch läßt sich ein gleichmäßigeres Meßsignal erreichen.

Wesentlich geringere Quecksilberspuren könnten nur mit Hilfe der Atom-Fluoreszenz-Spektroskopie mit einer Nachweisgrenze von $0,08 \mu\text{g Hg/ml}$ (WINEFORDNER, u.v.a.) oder durch Neutronenaktivierungsanalyse mit einer Nachweisgrenze von $0,0025 \mu\text{g Hg/ml}$ (LJUNGGREN, u.v.a.) bestimmt werden.

G Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Methoden zur Bestimmung von Quecksilberspuren in Urin, Blut und wässrigen Lösungen nachgearbeitet, einmal ein Verfahren mit Dithizon, bei dem Blut, Urin und wässrige Lösungen zuvor einem oxydativen Aufschluß unterworfen werden mußten, daneben eine flammenlose Atomabsorptions-Spektralphotometrie-Methode, bei der nativer Urin, Blut und wässrige Lösungen direkt eingesetzt werden konnten.

Sind die apparativen Voraussetzungen gegeben, ist die flammenlose Atomabsorptions-Spektralphotometrie sowohl in bezug auf die Genauigkeit der Endergebnisse als auch der Erfassungsgrenze als auch der Zeit, die für eine Analyse aufgewendet werden muß, die Methode der Wahl.

Um die Brauchbarkeit der Atomabsorptions-Spektralphotometrie-Methode für die Routine-Überwachung zu erproben, wurden in einer Querschnittsfeldstudie die Quecksilberkonzentrationen in Urin und Blut beruflich exponierter Personen bestimmt.

Die Auswertung der Analysen ergab bei keinem der vierzig Probanden einen über den physiologischen Bereich hinausgehend erhöhten Quecksilberwert im Blut und Urin.

Auch die Untersuchung von fließendem Oberflächenwasser (Lahn) und Grundwasser aus Probebohrungen in Nähe von Mülldeponien auf Quecksilber verlief negativ. Die Analyse von Trinkwasserproben auf Quecksilber zeigte, wie erwartet, ebenfalls ein negatives Ergebnis.

H Literaturverzeichnis

- ABELIN, I.: Quantitative Quecksilberbestimmung im Urin
in: Spezielle klinisch-chemische Methoden
Bern-Stuttgart 1952, Verlag H. Huber
- BAADER, E.W.: Quecksilbervergiftungen in: Handbuch der
gesamten Arbeitsmedizin Bd. II/1
Berlin-München-Wien 1961
- BÄUMLER, J.: Nachweis und Bestimmung kleinster Quecksil-
bermengen
Dtsch.Z.f.gerichtl.Med., 55, 1964, 140
- BECKER, C.G. et al.: Nephrotisches Syndrom nach Kontakt
mit ammoniakalischer Quecksilber-Salbe
Arch.intern.Med., 110, 1962, 178
- BRANDENBERGER, H. u. H. BADER: Über flammenlose atomare
Absorptionsanalyse
Verh.Schw.Naturforscher G., 1967, 120
- BRANDENBERGER, H. u. H. BADER: Die Bestimmung von Nano-
gramm-Mengen Quecksilber aus Lösungen durch
ein flammenloses atomares Absorptionsverfahren
Helv.Chim.Acta, 50, 1967, 1409
- BRANDENBERGER, H.: Empfindlichkeitssteigerung der atomaren
Absorptionsanalyse mittels flammenloser Atomi-
sierung
Chimia, 22, 1968, 449
- BUTTGEREIT, G.: Modifizierte atomabsorptionsspektrosko-
pische Methoden zur Metallspuren-Analytik
Z.anal.Chem., 267, 1973, 81

- BUTTGEREIT, G.: Atomabsorptions-, Flammenemissions- und
Atomfluoreszenzspektroskopie in: Methodicum
Chimicum Bd.I/2
Stuttgart 1973, Gustav Thieme-Verlag
- CLARKSON, T.W.: Simple and rapid determination of mercury
in urine and tissues by isotope exchange
Talanta, 15, 1968, 547
- CLARKSON, T.W.: Selective determination of inorganic mer-
cury in the presence of organomercurial com-
pounds in biological material
Analyt.Bioch., 37, 1970, 236
- DAGNALL, K.C.: Studies in atomic-fluorescence spectro-
scopy III
Talanta, 14, 1967, 551
- DUFFIELD, D.P.: The mercury hazard in industrie and its
control
Chem.Industr., 7, 1968, 197
- DUJMOVIC, M. et al.: Eine neuartige Methode der Kompensa-
tion unspezifischer Lichtverluste in der Atom-
absorptions-Spektroskopie
Beckman-report 1 + 2, 1974, 36
- DUJMOVIC, M.: Einsatz der echten Integration in der Atom-
absorptions-Spektroskopie -demonstriert am
Beispiel der Spurenbestimmung von Quecksilber
Beckman-report, 1 + 2, 1974, 54
- DUJMOVIC, M. u. H.A. WINKLER: Quecksilberbestimmung in
Wasser und Abwasser mit Hilfe der flammenlosen
Atomabsorption
Chem.Z., 98, 1974, 233

- EYL, Th.B.: Methyl-mercury poisoning in fish and human beings
Clin.Toxicol., 4, 1971, 291
- EYL, Th.B.: Organy-mercury food poisoning
New.Engl.J.Med., 284, 1971, 706
- Falk, I.: Schädigung durch quecksilberhaltige Diuretika
Z.ges.inn.Med., 11, 1956, 756
- FISCHER, H. u. G.LEOPOLDI: Quantitative Bestimmung kleiner Quecksilbermengen mit Dithizon
Z.anal.Chem., 103, 1935, 241
- FRITZE, K. and C. STUART: 4. ICAS Toronto 1973
zitiert nach B. WELZ: Atom-Absorptions-Spektroskopie 2. völlig neu bearbeitete Aufl., Weinheim 1975, Verlag Chemie
- FUWA, K.: The physical basis of analytical atomic-absorption-spectrometry
Anal.Chem., 35, 1963, 942
- GERRADES, J.: Multiple Organstörungen bei einem Kranken mit akuter Quecksilberchloridvergiftung
Med.Welt, 52, 1968, 2871
- GOLDWATER, L.J. et al.: Resorption und Ausscheidung von Quecksilber beim Menschen
Arch.environm.Hlth., 9, 1964, 735
- GOLDWATER, L.J. and A. NICOLAU: Adsorption and excretion of mercury in man
Arch.environm.Hlth., 12, 1966, 196
- GOSCINSKA, Z.: Minimatakrankheit durch alkyle Quecksilberverbindungen
Helv.paediat.Acta, 20, 1965, 216

HAAS, Th. et al.: Umweltgefährdung durch Quecksilber
Dtsch.Ärztebl., 1974, 1405

HATCH, W.R. and W.L. QTT: Determination of sub-micro-gram
quantities of mercury by atomic absorptions-
spectrophotometry
Anal.Chem., 40, 1968, 2085

HENKE, G.: Zur quantitativen Bestimmung von Quecksilber
im Nierenpunktat mittels Neutronenaktivie-
rungsanalyse
Arch.Toxikol., 23, 1968, 293

HENSCHLER, D.: Wichtige Gifte und Vergiftungen -Schwerme-
talle in: Allgemeine und spezielle Pharma-
kologie und Toxikologie
Mannheim-Wien-Zürich 1975, Bibliographisches
Institut

HERBST, A. et al.: Quecksilberaufnahme bei den mit einer
Quecksilber-Schmierkur behandelten Patienten
und deren nicht behandelten Mitpatienten
Arch.Toxikol., 20, 1963, 187

HERRMANN, R. u. C.Th.J. ALKEMADE: Flammenphotometrie
2. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960,
Springer-Verlag

HOPPE-SEYLER/THIERFELDER: Handbuch der pathologisch-che-
mischen Analysen Bd.V
Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953, Springer-
Verlag

HOSCHEK, R.: Zur Symptomatik der Quecksilberintoxikation
Med.Welt, 35, 1968, 1884

- IWANTSCHIEFF, G.: Das Dithizon und seine Anwendung in der
Mikro- und Spurenanalyse
2. verb. Aufl. Weinheim 1972, Verlag Chemie
- JOSELOW, M.M. et al.: Absorption and excretion of mercury
in man -Occupation exposure among dentists
Arch.environm.Hlth., 17, 1968, 39
- KELLERSON, C. et al.: Determination of mercury content
of human blood by activation analysis
J.Lab.Clin.Med., 66, 1965, 168
- KOCH, O.G. u. G.A. KOCH-DEDIC: Handbuch der Spurenanalyse
2. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg-New York
1974, Springer-Verlag
- KOŠMIDER, S.: Leberfunktionsstörungen bei gewerblichen
chronischen Blei- und Quecksilbervergiftungen
Zbl.Arbeitsmed., 17, 1967, 170
- LINDSTEDT, G.: A rapid method for the determination of
mercury in urine
Analyst, 95, 1970, 264
- LINDSTEDT, G.: Microdetermination of mercury in biological
samples
Analyst, 96, 1971, 223
- LINDSTRÖM, O.: Rapid microdetermination of mercury by
spectrophotometric flame combustion
Anal.Chem., 31, 1959, 461
- LJUNGGREN, K. and T. WESTERNMARK: A method for the detection
of mercury by radioactivation analysis
Pure appl.Chem., 1, 1960, 122

- LOB, M. et al.: Chronische Vergiftung in Filzhutfabriken
Praxis, 52, 1963, 942
- LÜDERS, G. et al.: Hydrargyrosis cutis mit allgemeiner
Vergiftungserscheinung nach langdauernder
Anwendung quecksilberhaltiger Kosmetika
Hautarzt, 19, 1968, 61
- MAGOS, L.: Selective atomic-absorption determination of
inorganic mercury and methylmercury in un-
digested biological samples
Analyst, 96, 1971, 847
- MANNING, D.C. Nonflame method of mercury determination by
atomic-absorption. A review
At.Absorpt.Newslett., 9, 1970, 97
- MCALPINE, D. and S. ARAKI: Minimata diseases
Lancet, 1958/II, 629
- MIKETUKOVA, V.: Die spektrophotometrische Mikrobestimmung
des Quecksilbers in Organen und Blut
Arch.Toxikol., 20, 1964, 242
- MOESCHLIN, S.: Klinik und Therapie der Vergiftungen
5. neu bearb. u. erweiterte Aufl.
Stuttgart 1972, Georg Thieme-Verlag
- NIELSEN KUDSK, F.: Adsorption from mercury-vapour by res-
piratory system of man
Acta pharmacol.(Kbn.), 23, 1965, 250
- OTA, N. et al.: Mercury content of internal organs of man
Analyst, 96, 1971, 301
- PASCHEN, K.: Atomabsorptions-Spektralphotometrie
Dtsch.Med.Wschr., 95, 1970, 2577

- POLUEKTOV, N.S. and R.A. VIKUN: Determination of milligram amounts of mercury by atomic absorption in the gaseous phase
Zh.Anal.Khim.(engl.), 19, 1964, 873
- POLUEKTOV, N.S. and R.A. VIKUN: Determination of mercury by adsorption flame photometrie
Zh.Anal.Khim.(engl.), 19, 1964, 33
- PREUSSNER, S. et al.: Chronisch-schleichende Quecksilbervergiftung in der zahnärztlichen Praxis
Arch.Toxikol., 20, 1963, 12
- RIETDORF, H.: Stomatologische und internistische Untersuchungenbefunde bei Quecksilberarbeitern unter Berücksichtigung des Quecksilber-Maximal-Konzentrationswertes der Luft
Dtsch.Gesundheitswesen, 20, 1965, 2319
- RINGHARDTZ, I. u. B. WELZ: Anwendung und Möglichkeit der Atomabsorptions-Spektralphotometrie
Z.anal.Chem., 243, 1968, 190
- SCHWERN, H. et al.: Hydrargyrose bei chronischer Quecksilberintoxikation
Hautarzt, 19, 1968, 484
- SCHMIDT, W.: Die Praxis der Atomabsorptions-Spektralphotometrie
München 1974
- SEIFERT, P. u. H. NEUDERT: Zur Frage der gewerblichen Quecksilber-Vergiftung
Zbl.Arbeitsmed., 4, 1954, 129
- SKARE, I.: Microdetermination of mercury in biological samples
Analyst, 97, 1972, 148

- SPRENG, M.: Probleme von Nebenwirkungen durch Amalgam-Zahnfüllungen
Med.Welt, 30, 1963, 1797
- STOCK, A.: Die chronische Quecksilber- und Amalgamvergiftung
Arch.Gewerbepath.Gewerbehyg., 7, 1937, 388
- SZADKOWSKI, D.: Die Quecksilberbestimmung im Harn als arbeitsmedizinischer Suchtest
Med.Welt, 28, 1970, 1298
- TROISI, F.M. u. M. SAMATA: Vergiftung durch anorganisches Quecksilber bei der Herstellung von Thermometern
Zbl.Arbeitsmed.u.Arbeitsschutz, 1956, 295
- VALENTIN, H. et al.(Hrg.): Arbeitsmedizin
1. Aufl. Stuttgart 1971, Georg Thieme-Verlag
- VALLOTON, M.N. et E. LOB: Absorption cutané de mercure lors de l'utilisation d'un savon antiseptique par le personnel hospitalier
Schw.Med.Wschr., 103, 1973, 1455
- WAHLBERG, D. et al.: Human exposure to mercury from gosander eggs containing methyl-mercury
Acta Med.Scand.(engl.), 189, 1971, 235
- WALSH, A.: The application of atomic absorption spectra to chemical analysis
Spectroch.Acta, 7, 1955, 108
- WELZ, B.: Atom-Absorptions-Spektroskopie
2. völlig neu bearbeitete Aufl.
Weinheim 1975, Verlag Chemie

- WELZ, B. et al.: Bestimmung von Spurenelementen in Serum und Urin mit flammenloser Atomisierung
Z.anal.Chem., 252, 1970, 111
- WINEFORDNER, J.D.: Atomic fluorescence spectrometry as a means of chemical analysis
Anal.Chem., 36, 1964, 161
- WÜSTNER, H. u. C.E. ORFANOS: Nagelverfärbung und Haarausfall -Leitsymptome einer Quecksilbervergiftung durch kosmetische Bleichmittel
Dtsch.Med.Wschr., 100, 1975, 1694

Herrn Prof. Dr.med. R. Hilgermann danke ich für die Überlassung des Themas und die Durchsicht des Textentwurfes.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl. Chemiker G. Kamm für seine Anleitung und seine zahlreichen Ratschläge.

Diese Arbeit entstand mit der Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), die das Atomabsorptions-Spektralphotometer und die Zusatzapparatur für die flammenlose Quecksilberbestimmung zur Verfügung stellte. Der DFG bin ich zu Dank verpflichtet.

Ferner danke ich der Personalärztin Frau Dr.med. I. Barthelmai für die Unterstützung beim Versenden des Rundschreibens an alle Institute und Kliniken der Philipps-Universität Marburg, auf das sich dann 28 quecksilberexponierte Personen meldeten.

Lebenslauf

Am 2. Februar 1944 wurde ich als Sohn des Dipl. Braumeisters Ferdinand Hodapp und seiner Ehefrau Hildegard, geb. Freytag in Freiburg im Breisgau geboren.

Im Jahre 1946 zog meine Familie nach Holzminden.

1947 wurde mein Bruder Theo geboren.

Von Ostern 1950 bis Ostern 1955 besuchte ich die Volksschule und daran anschließend bis Ostern 1962 die Mittelschule in Holzminden, die ich mit der 'Mittleren Reife' abschloß.

Vom April 1962 bis März 1965 war ich als Starkstromelektriker-Lehrling bei der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft (AEG) in Freiburg im Breisgau in Ausbildung. Während dieser Ausbildungszeit besuchte ich die Gewerbeschule in Freiburg. Im März 1965 legte ich vor der Industrie- und Handelskammer in Freiburg im Breisgau die Facharbeiterprüfung als Starkstromelektriker ab.

Vom Mai 1965 bis September 1969 besuchte ich in Laubach/Oberhessen das Laubach-Kolleg, wo ich am 29. September 1969 das Abitur bestand.

Im Sommersemester 1970 immatrikulierte ich mich an der Medizinischen Fakultät der Philipps-Universität in Marburg. Dort bestand ich 1971 die Naturwissenschaftliche Vorprüfung, 1972 die Ärztliche Vorprüfung und am 3. September 1976 die Ärztliche Prüfung.

Vom Oktober 1976 bis Januar 1977 war ich als Medizinal-Assistent am Institut für Rechtsmedizin in Marburg beschäftigt. Seit Februar 1977 bin ich Medizinal-Assistent an der Inneren Abteilung des Ev. Schwesternhauses in Gießen.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

AMON, ARNDT, AURICH, BODE, BUCHHOLZ, CASTENHOLZ, DAUME,
DEHNICKE, DIMROTH, DITTRICH, DOSS, EGBRING, EXNER,
FRIEDRICH, GANZ, GRAUL, HABERICH, HAMELMANN, HARDEWIG,
HENNESSEN, HENSEL, HESS, HILDEBRAND, HILGERMANN, HORT,
JACOB, KAFFARNIK, KARLSON, KLAUS, KLEIN, KLEINSASSER,
KOECKE, KORANSKI, LINNEWEH, MANNHEIM, MARTINI, NULTSCH,
PETRY, POTS, RICHTER, H., RICHTER, F.W., RIEKEN, RODECK,
ROHEN, SCHIFF, SCHLEYER, SCHMID, SCHMITZ-MOORMANN,
SCHNEIDER, SIEGERT, STRAUB, STROHMEYER, THOENES, UHLARIK,
WALCHER, WEHRMEYER, WELGE-LÜSSEN, WENDT, WESEMANN,
WILLENBOCKEL

difo-druck · 8600 bamberg
untere königstraße 30